



Universidade de Aveiro
2009

Departamento de Engenharia Cerâmica
e do Vidro

**TATIANA RIBAU
AMARANTE**

**DESIGN DE NOVOS CATALISADORES
OXOMETÁLICOS**



**TATIANA RIBAU
AMARANTE**

**DESIGN DE NOVOS CATALISADORES
OXOMETÁLICOS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências e Engenharia dos Materiais, realizado sob a orientação científica da Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, projecto
PTDC/QUI/71198/2006.

Aos meus pais e à minha irmã.

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Maria Vieira Silva Viana Cavaleiro
Professora Catedrática do Departamento de Química, Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves (orientadora)
Professora Associada do Departamento de Química, Universidade de Aveiro

Doutora Marta Ramilo Abrantes
Investigadora Auxiliar do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, Universidade
Técnica de Lisboa

agradecimentos

Gostaria de prestar o meu especial agradecimento à Professora Isabel S. Gonçalves pela orientação científica, simpatia, apoio e compreensão que demonstrou ter ao longo da realização deste mestrado.

Agradeço ao Professor João Rocha, ao Departamento de Química/CICECO e à Universidade de Aveiro pelas condições cedidas que permitiram a realização deste trabalho. Agradeço à Fundação da Ciência e Tecnologia pela bolsa concedida através do projecto PTDC/QUI/71198/2006.

O meu muito obrigada à Sandra pela amizade e apoio prestado na realização do trabalho. Agradeço também à Doutora Anabela Valente, pelo apoio e disponibilidade na realização dos ensaios catalíticos e às meninas da catálise pela simpática ajuda, à Patrícia e à Margarida. Obrigada ao Doutor Filipe Paz pelos estudos de difracção de raios-X e pelo inesgotável apoio demonstrado ao longo dos últimos anos, anos extraordinários. Agradeço à Doutora Manuela Marques pela amizade e realização das análises elementares, à Mestre Celeste Azevedo pela prestabilidade e simpatia, à Doutora Rosário Soares pelos estudos de raio-X de pós, ao Doutor Hilário Tavares pela realização dos espectros de RMN.

Quero ainda agradecer a todos os amigos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço por isso à Catarina pelas bases no laboratório, à Sofia pelos chocolates, ao José Fernandes pelas críticas construtivas, às turmas EMMS 4 e EMMS 5 pela amizade, à Andreia pelo seu apoio, ao Nuno pela positividade, à Cristina pelo carinho e à Virgínia pelas noites em claro que perdemos juntas a estudar Métodos Numéricos e Estatístico.

Um obrigado especial à minha tia Fátima Amarante pelo apoio incondicional que sempre me deu nas horas de maior desespero.

palavras-chave

oxo-complexos; oxo(diperoxo)-complexos; molibdénio; catálise; olefinas

resumo

O presente trabalho aborda a síntese e caracterização de dois tipos de complexos oxometálicos. Os complexos sintetizados, oxo- e oxo(diperoxo)-complexos de Mo^{VI} são potenciais catalisadores nas reacções de epoxidação de olefinas. Na primeira parte do trabalho apresentam-se as sínteses de dois complexos tetracarbonílicos de molibdénio do tipo *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L})]$, onde L é um ligando orgânico bidentado (2,2'-bipiridina ou 4,4'-di-*t*-butil-2,2'-bipiridina), e os estudos relativos à utilização destes complexos como precursores catalíticos nas reacções de epoxidação de olefinas com TBHP, formando-se os respectivos complexos oxometálicos. Na segunda parte do trabalho foi estudada a síntese, assistida por micro-ondas, do oxo(diperoxo)-complexo, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(4,4'\text{-di-}t\text{-butil-2,2'-bipiridina})$. O composto obtido foi caracterizado por difracção de raios-X de mono-cristal.

keywords

oxo-complexes; oxo(*diperoxo*)-complexes; molybdenum; catalysis; olefins

abstract

This work addresses the synthesis and characterization of two types of oxometallic complexes. The synthesized complexes, oxo- and oxo(*diperoxo*)-complexes of Mo^{VI} , are potential catalysts in epoxidation reactions of olefins. The first part of the work presents the synthesis of two molybdenum tetracarbonyl complexes of the type *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L})]$, where L is an organic bidentate ligand (2,2'-bipyridine and 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridine), and the studies on the use of these complexes as precursors to oxometallic catalysts for epoxidation reactions of olefins with TBHP. The second part of the work studies the micro-wave assisted synthesis of the oxo(*diperoxo*)-complex, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(4,4'\text{-di-}t\text{-butyl-2,2'-bipyridine})$. The obtained compound was characterized by single-crystal X-ray diffraction.

ABREVIATURAS

ATR	(<i>Attenuated Total Reflectance</i>) Reflexão total atenuada
Bipy	2,2'-bipiridina (ligando orgânico)
bispictn	<i>N,N'</i> -bis(2-bipiridilmetil)-1,3-propanediamina (ligando orgânico)
BO	banho de óleo
Bu	grupo substituinte butilo
CH ₂ Cl ₂	diclorometano (solvente)
CH ₃	grupo substituinte metilo
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
Cy8	cicloocteno (alceno)
cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ligando orgânico)
di- <i>t</i> -Bu-bipy	4,4'-di- <i>t</i> -butil-2,2'-bipiridina (ligando orgânico)
XRD	(<i>X-ray Diffraction</i>) Difracção de raios-X
FT-IV	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-MS	(<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>) Cromatografia gasosa – Espectrometria de Massa
IV	Infravermelho
λ	Comprimento de onda
m	(<i>mean</i>) médio (em infravermelho)
MO	micro-ondas
pip	pipiridina (ligando orgânico)
Pr	grupo substituinte propilo
pzpy	etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (ligando orgânico)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	(<i>strong</i>) forte (em infravermelho)
TBHP	Hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo
TGA	(<i>Thermogravimetric Analysis</i>) Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano (solvente)
TMS	Trimetilsilano (solvente)
TOF	(<i>TurnOver Frequency</i>) Frequência de Repetição
UV-Vis	Ultra Violeta-Visível
vs	(<i>very strong</i>) muito forte (em infravermelho)
w	(<i>weak</i>) fraco (em infravermelho)

DESIGN DE NOVOS CATALISADORES OXOMETÁLICOS

CAPÍTULO 1 – Introdução

PÁG.

PARTE I

I.1. ASPECTOS GERAIS	2
I.1.1. O que são olefinas?	3
I.1.2. Qual a importância dos epóxidos?	3
I.1.3. Complexos de metais de transição	4

PARTE II

II.1. COMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO	6
II.1.1. Oxo-complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})]$	7
II.1.2. Oxo(<i>díperoxo</i>) complexos do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})]$	9
II.1.4. Complexos tetracarbonílicos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$	10

PARTE III

III.1. CATÁLISE	12
II.1.1. Mecanismos propostos	13

REFERÊNCIAS	15
-------------------	----

CAPÍTULO 2 – Complexos tetracarbonílicos de Mo^{VI} como precursores catalíticos nas reacções de epoxidação de olefinas

2.1. INTRODUÇÃO	20
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
2.2.1. Compostos <i>cis</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$ (1) e $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ (3)	23
2.2.2. Compostos <i>cis</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (2) e $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ (4)	27
2.2.3. Descrição cristalográfica de $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ (4)	28
2.3. DESEMPENHO CATALÍTICO DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS	37
2.3.1. Utilização do banho de óleo na epoxidação do cicloocteno	37
2.3.2. Utilização do micro-ondas na epoxidação do cicloocteno	40
2.4. OBSERVAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS	43

CAPÍTULO 3 – Síntese assistida por micro-ondas e estrutura cristalina do complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$

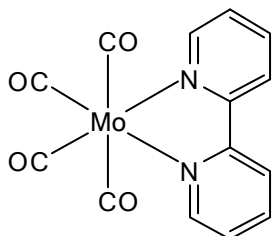
3.1. INTRODUÇÃO	48
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.2.1. Síntese e caracterização espectrocópica.....	49
3.2.2. Estrutura de raios-X de mono-cristal	52
3.3. OBSERVAÇÕES FINAIS	58
REFERÊNCIAS	58

CAPÍTULO 4 – Secção Experimental

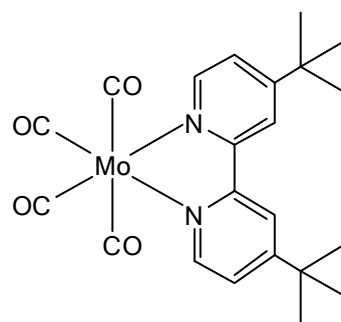
4.1. PARTE EXPERIMENTAL	62
4.1.1. Métodos de caracterização.....	62
4.1.2. Considerações sobre micro-ondas	63
Aspectos gerais	68
4.1.3. Preparação dos complexos	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})$ (1) e $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (2)	69
$\text{MoO}_3(\text{bipy})$ (3)	70
$\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4$ (4).....	71
$\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4$ (5).....	73
4.1.4. Testes catalíticos	75
REFERÊNCIAS	76

APÊNDICE	80
----------------	----

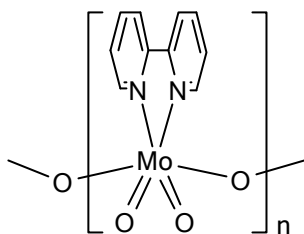
INDÍCE DE COMPOSTOS



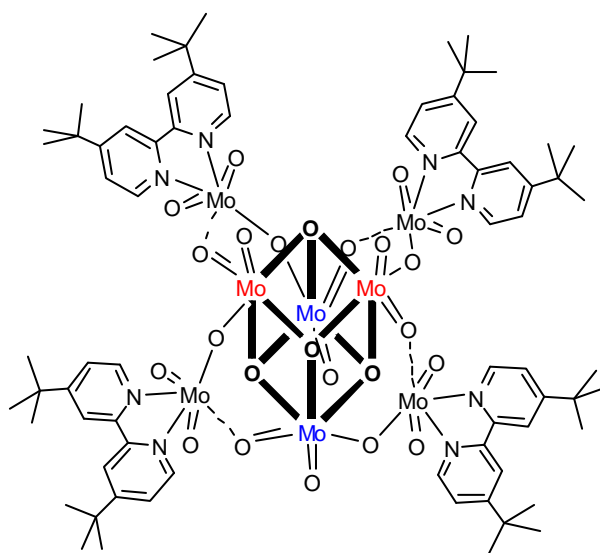
cis-[Mo(CO)₄(bipy)] (1)



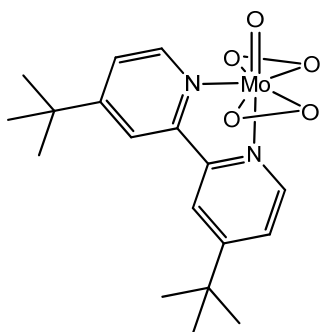
cis-[Mo(CO)₄(di-*t*-Bu-bipy)] (2)



[MoO₃(bipy)]_n (3)



[Mo₈O₂₄(di-*t*-Bu-bipy)₄] (4)



[MoO(O₂)₂(di-*t*-Bu-bipy)] (5)

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1: Esquema representativo da química industrial do óxido de propileno. Exemplo de algumas aplicações dos produtos obtidos a partir do epóxido intermediário	4
Figura 1.2: Representação das superfícies limite das orbitais <i>d</i> . O sombreado ou a sua ausência corresponde a valores da função de onda com sinal + e -, respectivamente.....	5
Figura 1.3: Representação esquemática do I) complexo octaédrico derivado do fragmento <i>cis</i> -MoO ₂ ²⁺ e do II) complexo octaédrico <i>di</i> (peroxo).....	6
Figura 1.4: Equação esquemática da reacção de substituição das moléculas de solvente do complexo de partida pelos ligandos orgânicos. A reacção é rápida com formação de complexos octaédricos do tipo MoO ₂ X ₂ (L) ₂ (X = Cl ou Br) mais estáveis e menos solúveis do que os respectivos precursores	8
Figura 1.5: Exemplo de dioxo-complexos de Mo ^{VI} coordenados a ligandos do tipo <i>N,N'</i> -quelato	9
Figura 1.6: Esquema dos oxo(<i>di</i> peroxo) complexos de molibdénio(VI) normalmente estudados na catálise de olefinas (epoxidação).....	10
Figura 1.7: Esquema do complexo tetracarbonílico molibdénio(VI) do tipo <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ {acetato de etil[3-(2-piridil)-1-pirazolilo]}	11
Figura 1.8: Esquema dos mecanismos propostos por Mimoun e Sharpless para a epoxidação da olefina com oxo(<i>di</i> peroxo)-complexos de molibdénio	13
Figura 1.9: Mecanismo proposto para a reacção de epoxidação de olefinas através da utilização de complexos do tipo MoO ₂ X ₂ (L-L) com X = Cl, Br; e L = ligando bidentado neutro	14

CAPÍTULO 2

Figura 2.1: Esquema de síntese dos complexos de 1 - 4	22
Figura 2.2: Esquema dos compostos tetracarbonílicos 1 e 2 assim como dos compostos obtidos a partir da reacção de descarboxilação oxidativa dos mesmos (Reacção b), Figura 2.1)	23

Figura 2.3: Esquema do cadeia unidimensional do composto $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (3).....	24
Figura 2.4: Espectros de FT-IV para os compostos 1 - 3	24
Figura 2.5: Espectro de Raman para o composto 3	25
Figura 2.6: Padrões de difracção difracção de raios-X de pós: simulado — e obtido — para o composto 3	26
Figura 2.7: Vista da cadeia unidimensional de $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (3). ^[27] Imagem obtida a partir dos dados cristalográficos (CIF) do composto descrito por Zubieta.....	26
Figura 2.8: Espectros de FT-IV para os compostos 2 e 4	28
Figura 2.9: Representação esquemática de uma unidade molecular $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ existente no composto (4): a) vista de topo, constituída pelos b) centros metálicos Mo1 e Mo2 e c) vistas laterais. Os ambientes de coordenação do Mo^{VI} estão representados em b) onde os átomos que compõem a unidade assimétrica aparecem como elipsóides térmicos desenhados com um nível de probabilidade de 50 %. Os átomos de hidrogénio foram representados como esferas de raio arbitrário. A legenda dos átomos é fornecida para todos aqueles que compõem o ambiente de coordenação dos Mo^{VI} . Os comprimentos de ligação e os ângulos são fornecidos nas Tabelas 2 e 3 do Apêndice. Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (i) $\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-z$; (ii) $-\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z$	29
Figura 2.10: Representação esquemática de uma unidade molecular $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ existente no composto 4 : a) vista de topo, constituída pelos b) centros metálicos Mo1 e Mo2 e c) vistas laterais. Os ambientes de coordenação do Mo^{VI} estão representados em b) onde os átomos que compõem a unidade assimétrica aparecem como elipsóides térmicos desenhados com um nível de probabilidade de 50 %. Os átomos de hidrogénio estes foram considerados esferas de raio arbitrário. A legenda dos átomos é fornecida para todos aqueles que compõem o ambiente de coordenação do Mo^{VI} . Os comprimentos de ligação e os ângulos são fornecidos nas Tabelas 2 e 3 do Apêndice, respectivamente. Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (iv) $\frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-z$; (v) $-\frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-z$	30

Figura 2.11: Exemplos de complexos organometálicos estruturalmente semelhantes ao composto 4 . Estruturas reproduzidas a partir dos ficheiros CIF depositados na CSD	32
Figura 2.12: Sobreposição estrutural das duas unidades cristalograficamente independentes $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ existentes no composto 4 . Para simplificação, tanto os átomos de hidrogénio como os grupos substituintes, <i>t</i> -Bu, ligados aos anéis aromáticos foram omitidos. O critério utilizado para criar a esta imagem foi colocar os centros metálicos, que compõem o cubano $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$ com um valor raiz quadrada média final igual a 0.019. A representação esquemática foi criada recorrendo ao programa Mercury	34
Figura 2.13: Representação esquemática do conjunto de interações do tipo $\pi\text{-}\pi$ entre as unidades $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ no composto 4	35
Figura 2.14: Empacotamento cristalino do composto $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4] \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4) visto em perspectiva ao longo das direcções a) [001] e b) [010] da célula unitária. Para simplificação os dois octâmeros cristalograficamente independentes, $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$, foram representados com duas cores distintas e os átomos de hidrogénio foram omitidos. A localização das moléculas de solvente, CH_2Cl_2 , foi enfatizada (esferas com raio de Van der Waals) de forma a salientar a sua localização dentro dos canais formados pelo empacotamento das unidades octaméricas.....	36
Figura 2.15: Conversão do Cy8 em epóxido em função do tempo. Complexos utilizados 1 e 3	37
Figura 2.16: Conversão (%) do Cy8 em epóxido em função do tempo (horas). Complexos utilizados 2 e 4	38
Figura 2.17: Espectro de ATR-FT-IV dos compostos 1 e 3 antes e depois da reacção de epoxidação catalítica realizada recorrendo à utilização dos dois métodos de aquecimento, BO e MO. Para MO efectuaram-se estudos às temperaturas de 55 ou 75°C	40

CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Formula estrutural do complexo oxo(<i>d</i> iperoxo), $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (5)	49
---	----

Figura 3.2: Espectros de infra-vermelho do ligando livre (di-*t*-Bu-bipy) e do complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**) 50

Figura 3.3: Esquema **a)** e do espectro **b)** de RMN de ^1H do oxo(*diperoxo*) complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**). Para simplificação o espectro é apresentada a ampliação do espectro na gama de desvios químicos entre 9,4 e 7,4 ppm 52

Figura 3.4: Representação esquemática da unidade molecular neutra, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**), presente na estrutura cristalina. Esquema legendado para todos os átomos excepto os de hidrogénio. Cada elipsóide térmico foi desenhado com o nível de probabilidade 50% e os átomos de hidrogénio foram representados como pequenas esferas de raio arbitrário. As desordens associadas aos grupos peroxo coordenados ($\text{O}2'-\text{O}3'$) e o grupo oxo ($=\text{O}1'$) [ocupação 21,9(7)%] foram omitidas para simplificação. A Tabela 4 do Apêndice reúne os comprimentos de ligação e os ângulos para o ambiente de coordenação distorcido e bi-pirâmidal $\{\text{MoN}_2\text{O}_5\}$. Transformação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (i) x, 1,5-y, z 54

Figura 3.5: Sobreposição estrutural dos complexos $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**) enfatizando a pequena diferença das duas posições distorcidas para a primeira esfera de coordenação do Mo^{VI} 55

Figura 3.6: Representação esquemática da interdigitação complexos individuais $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**) ao longo da direcção [010]. Para simplificação apenas as posições mais prováveis dos grupos coordenados oxo e peroxo estão representadas. 56

Figura 3.7: Representação esquemática ao longo da direcção [010] do empacotamento cristalino do complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**). Com o intuito de simplificar a imagem apenas foram representadas as localizações mais prováveis dos grupos peroxo e oxo 57

CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Representação do espectro electromagnético com correspondência aos valores de comprimentos de onda (m), frequência (MHz) e efeitos da energia sobre a moléculas ou átomos 64

Figura 4.2: Esquema de propagação da radiação de micro-ondas	64
Figura 4.3: Representação esquemática do aquecimento a) convencional e b) por micro-ondas. No aquecimento convencional a temperatura propaga-se sob a forma de um processo condutivo, estando a temperatura na superfície do reactor mais elevada do que a mesma no interior da amostra. O aquecimento com micro-ondas é uniforme e localizado.....	65
Figura 4.4: Gráfico de variação de energia ao longo da reacção dos reagentes A e B.....	67
Figura 4.5: Micro-ondas Discover S-Class	68
Figura 4.6: Fotografia dos reactores utilizados na síntese de micro-ondas	68

APÊNDICE

Gráfico 1: Histograma representativo dos ângulos O=Mo=O observados para os complexos do tipo <i>cis</i> -[MoO ₂ X ₂ L] considerando X um halogéneo qualquer e L um ligando orgânico do tipo <i>N,N'</i> -quelato. Da pesquisa efectuada obtiveram-se 21 entradas cujas distribuições estão representadas. Histograma obtido utilizando o programa VISTA da CSD.....	80
Gráfico 2: Histograma representativo dos comprimentos de ligação Mo=O observados para os complexos do tipo <i>cis</i> -[MoO ₂ X ₂ L] considerando X um halogéneo qualquer e L um ligando orgânico do tipo <i>N,N'</i> -quelato. Da pesquisa efectuada obtiveram-se 21 entradas cujas suas distribuições estão representadas. Histograma obtido utilizando o programa VISTA da CSD	81

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1: Exemplos de ligandos usualmente presentes em oxo(<i>díperoxo</i>) complexos de Mo ^{VI}	53
--	----

APÊNDICE

Tabela 1: Dados para o refinamento da estrutura cristalina para o composto [Mo ₈ O ₂₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) ₄]·10CH ₂ Cl ₂ (4).....	82
Tabela 2: Comprimentos de ligação seleccionados (Å) para os ambientes de coordenação do molibdénio presentes em [Mo ₈ O ₂₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) ₄]·10CH ₂ Cl ₂ (4).....	83
Tabela 3: Ângulos de ligação seleccionados (°) para os ambientes de coordenação presentes em [Mo ₈ O ₂₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) ₄]·10CH ₂ Cl ₂ (4).....	84
Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) seleccionados para os dois ambientes de coordenação {MoN ₂ O ₅ } observados nos complexos cristalograficamente independentes do tipo MoO(O ₂) ₂ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) em 5	85
Tabela 5: Dados de refinamento da estrutura cristalina para o composto MoO(O ₂) ₂ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) (5)	86

Introdução

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1	PÁG
PARTE I	
I.1. ASPECTOS GERAIS	2
I.1.1. O que são olefinas?	3
I.1.2. Qual a importância dos epóxidos?	3
I.1.3. Complexos de metais de transição	4
PARTE II	
II.1 COMPLEXOS DE MOLIBDÉNIO	6
II.1.1. Oxo-complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})]$	7
II.1.2. Oxo(<i>díperoxo</i>) complexos do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})]$	9
II.1.3. Complexos tetracarbonílicos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$	10
PARTE III	
III.1. CATÁLISE	12
III.1.1. Mecanismos propostos	13
REFERÊNCIAS	15

PARTE I

I.1. ASPECTOS GERAIS

Um processo químico consiste na transformação através de reacções químicas de matérias-primas em produtos versáteis. As reacções com interesse industrial devem ser, tanto quanto possível, amigas do ambiente, economicamente viáveis e rápidas. A velocidade dessas reacções varia muitas vezes à custa da utilização de um *catalisador* – substância que, sem ser consumida durante a reacção, aumenta a velocidade com que se atinge o equilíbrio dessa reacção. Com este trabalho pretende-se estudar a síntese, propriedades e aplicações de potenciais catalisadores oxometálicos de molibdénio, na oxidação catalítica de olefinas a epóxidos.

I.1.1. O que são olefinas?

As olefinas são hidrocarbonetos alifáticos insaturados que apresentam, pelo menos, uma ligação dupla carbono-carbono (alceno). Na química orgânica a dupla ligação C=C é tão importante a nível estrutural como a nível funcional dado que a forma da molécula orgânica é influenciada pela presença da mesma, e é o local onde a maioria das reacções ocorrem.^[1]

O desenvolvimento da química das olefinas ocorreu após a Segunda Guerra Mundial com o crescimento da indústria petroquímica que originava grandes quantidades de produtos secundários, nomeadamente alcenos de cadeia curta. A preocupação em converter as olefinas obtidas em materiais mais interessantes contribuiu também para a descoberta de novos catalisadores.^[2]

Hoje sabe-se que as olefinas participam em reacções de adição, alquilação, dimerização, polimerização e epoxidação. As reacções de epoxidação de olefinas podem ser promovidas por uma vasta gama de peroxo-ácidos,^[3] ou hidroperóxidos de alquilo gerados a partir de alcanos e oxigénio molecular, em condições extremas, na presença de um metal de transição d^0 catalisador – processo Halcon-Arco (ver Figura 1.1). Poder-se-á ainda obter epóxidos através do processo cloro-hidrina^[2] que se resume na adição de água e de cloro ao alceno com formação da halidrina (Figura 1.1). Estes métodos são, à escala industrial, os tradicionalmente aceites para a formação dos epóxidos contudo o último método apresenta problemas ambientais com a perda de 0,1-0,15 kg de dicloropropano por cada kg de óxido de propileno formado.^[2] A utilização de metais de transição, como por exemplo o Mo^{VI} na presença de uma fonte de oxigénio (oxigénio livre, alquil-peróxidos ou peróxidos de hidrogénio) é por isso uma boa alternativa. São inúmeros os complexos de metais de transição (ver ponto II.1) capazes de converter as olefinas em epóxidos (reacção de epoxidação).

I.1.2. Qual a importância dos epóxidos?

Os epóxidos (nome trivial) ou oxiranos (nome IUPAC) são éteres cíclicos cujos anéis têm três lados que resultam da epoxidação de olefinas. Estes compostos são intermediários valiosos e versáteis na conversão de diversos produtos tais como

fármacos, aromas, colas, tintas e surfactantes não iônicos. A título de exemplo o óxido de propileno é um intermediário-chave na química industrial (Figura 1.1), a sua produção anual é de aproximadamente 4 milhões de toneladas.^[4]

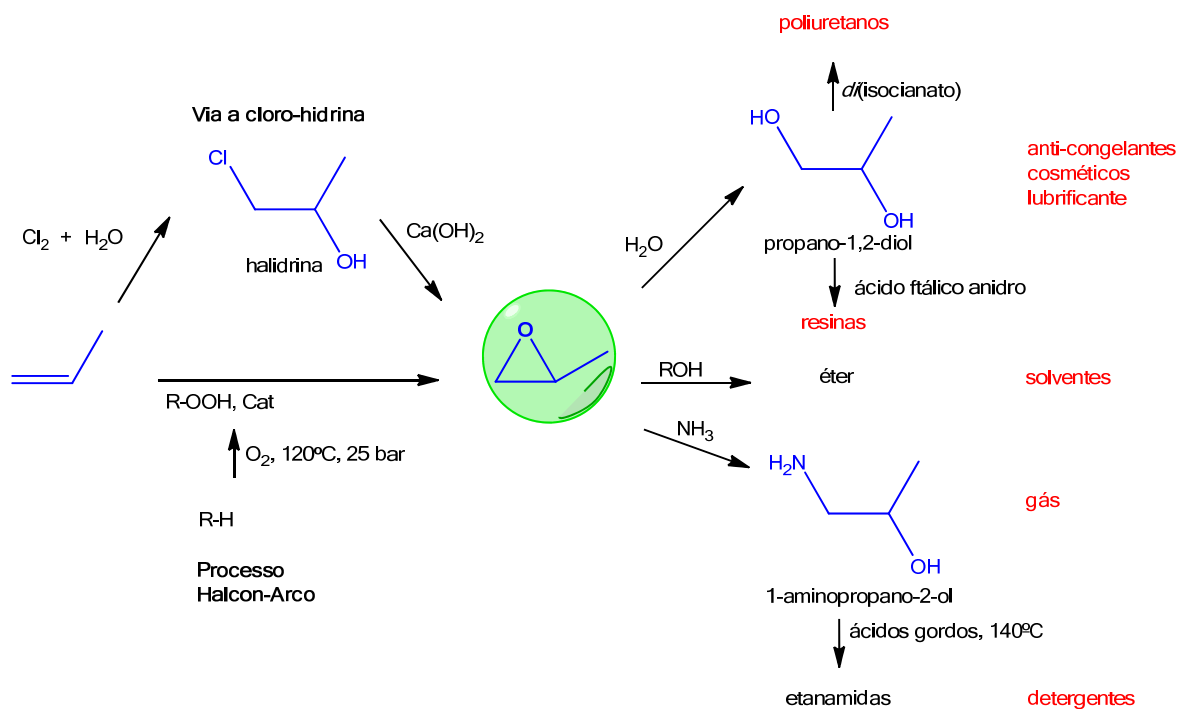


Figura 1.1: Esquema representativo da química industrial do óxido de propileno.^[5] Exemplo de algumas aplicações dos produtos obtidos a partir do epóxido intermediário.

1.1.3. Complexos de metais de transição

Os metais de transição são elementos que, para além das orbitais *s* e *p*, possuem 5 orbitais *d* (Figura 1.2) que se podem ligar a orbitais π de moléculas orgânicas insaturadas. A IUPAC define o metal de transição como “o elemento cujo átomo tem uma sub-camada *d* incompleta, ou aquele que pode dar origem a catiões com a sub-camada *d* incompleta”.^[6] Todos os metais pertencentes ao bloco *d* apresentam propriedades específicas que surgem como consequência de um estado de oxidação (EO) variável ou de uma possível interconversão (à excepção dos grupos 3 e 12) de estados. Nos metais de transição o EO situa-se na gama de 1 a 8, sendo os

valores mais comuns 4, 5, e 6 devido à existência das orbitais-*d* parcialmente preenchidas.

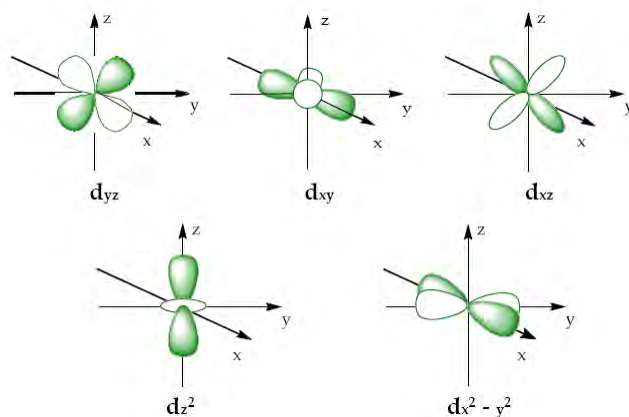


Figura 1.2: Representação das superfícies limite das orbitais *d*. O sombreado ou a sua ausência corresponde a valores da função de onda com sinal + e –, respectivamente.^[7]

Um ligando é a molécula ou íão que contém um ou mais átomos doadores. Geralmente os átomos doadores são não metálicos por exemplo: C, N, O, P, S, halogéneos e outros, e apresentam pares de electrões disponíveis para estabelecer a ligação de coordenação ao metal. De acordo com o número de átomos doadores, os ligandos são classificados em monodentados, bidentados, tridentados, etc.

Quando o ligando é bidentado e coordena os seus dois átomos doadores a um mesmo metal forma-se um anel quelato. O complexo formado pela coordenação de um ligando polidentado ao centro metálico é também denominado por quelato. Consoante a natureza do ligando coordenado ao centro metálico é possível produzir diversos tipos de complexos.

Quando o metal se coordena a pelo menos um átomo de carbono, o complexo é designado por organometálico.^[8] Quando o metal se coordena a 1, 2 ou 3 átomos de oxigénio, o complexo poderá ser, respectivamente, um oxo ($M=O$), um dioxo ($O=M=O$) ou um oxo(*diperoxo*) ($MO(O_2)$).

II.1. COMPLEXOS DE MOLIBDÉNIO

Desde os meados do século XIX que os complexos de metais de transição com valência elevada, tais como Mo^{VI} , W^{V} , V^{V} e Ti^{IV} , são conhecidos e utilizados nas reacções de oxidação.^[9-11] Os complexos de Mo^{VI} são, de um modo geral, catalisadores versáteis na oxidação de compostos orgânicos^[9, 12] sendo inúmeros aqueles que já provaram ser úteis na epoxidação de olefinas. Sempre que se utilizam este tipo de complexos recorre-se ao uso de oxidantes fortes, tais como, o H_2O_2 ou hidroperóxidos de alquilo. Considera-se tanto a nível ambiental como económico, o H_2O_2 o melhor oxidante terminal.

A epoxidação do propileno a óxido de propileno é catalisada, a nível industrial, com grande actividade e selectividade pelos compostos solúveis de Mo^{VI} na presença de hidroperóxidos de alquilo^[13] e, tal como o esquematizado anteriormente (ver Figura 1.1), o epóxido obtido é um intermediário químico bastante reactivo na produção de vários produtos comerciais.

Os catalisadores de Mo^{VI} mais importantes na catálise de olefinas são os complexos derivados do *cis*- MoO_2^{2+} (I) e dos oxo-*di*peróxidos (II) (Figura 1.3).

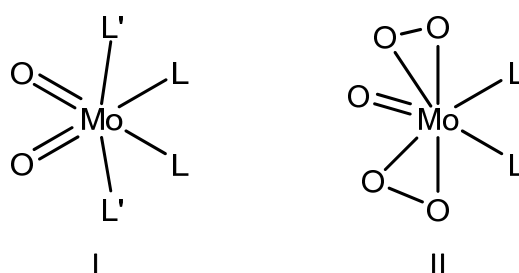


Figura 1.3: Representação esquemática do I) complexo octaédrico derivado do fragmento *cis*- MoO_2^{2+} e do II) complexo octaédrico oxo-*di*(peroxo).

II.1.1 Oxo-complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})]$

A química do molibdénio hexavalente é dominada pela presença de ligandos oxo e seus análogos. Estes óxidos são compostos onde existe, pelo menos, uma ligação do tipo metal-oxigénio, também representados por $\text{Mo}=\text{O}$. O primeiro derivado dióxido, o *cis*- MoO_2^{2+} , a ser estudado nas reacções de epoxidação de olefinas foi o $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetato) tendo sido este descrito por Indictor & Brill.^[14] Mais tarde surgiram processos independentes e envolvendo os complexos do tipo peroxo, os patenteados pela Halcon^[15] e ARCO.^[16] Todos os processos tinham por base a catálise homogénea e o uso de hidroperóxidos de alquilo e metais de transição tais como o Mo, W, V, e Ti. A velocidade e a selectividade das reacções de epoxidação eram, quase sempre, mais elevadas quando o Mo era usado como centro metálico^[15]

É devido à existência de orbitais *p* preenchidas e não participativas noutras ligações que os ligandos oxo colaboram na estabilização dos centros metálicos com elevado estado de oxidação.^[17] Eles estabelecem ligações duplas entre o Mo e o oxigénio terminal (Figura 1.3) e desempenham um papel fulcral na química do Mo^{VI} . Os complexos contendo o núcleo MoO_2^{2+} são de longe os mais comuns.^[18] A elevada utilização dos *cis*-dioxo-complexo na catálise oxidativa deve-se ao seu predomínio na síntese e aos atributos químicos dos complexos.^[19-22]

A estrutura dos complexos de molibdénio(VI) que contêm o fragmento MoO_2^{2+} é geralmente octaédrica distorcida, e as duas ligações $\text{Mo}=\text{O}$ são invariavelmente *cis* entre si devido à forte natureza dadora π e σ dos ligandos oxo. Os restantes detalhes na geometria do complexo advêm da repulsão entre as ligações curtas $\text{Mo}=\text{O}$, e entre as restantes ligações. A técnica mais rápida e simples normalmente utilizada para identificar a presença do grupo MoO_2^{2+} é o infra-vermelho (FT-IV). No espectro, as duas bandas intensas deste grupo manifestam-se no intervalo 950 a 870 cm^{-1} e correspondem ao alongamento simétrico e assimétrico da ligação $\text{Mo}=\text{O}$.

Os complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$, sendo $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$ e L um ligando neutro bidentado que completa a esfera de coordenação do metal, são geralmente derivados de espécies como o $[\text{MoO}_2\text{X}_2]$.^[11] Como referido anteriormente os complexos são normalmente octaédricos distorcidos sendo, respectivamente, o rearranjo em torno do metal *cis*-oxo, *trans*-X, e *cis*-L.

Existem inúmeras descrições acerca da síntese de complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$, a partir da reacção de substituição do ligando no complexo do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2]$ que, por sua vez, é isolado a partir da dissolução do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ em THF (Figura 1.4).^[23]

Os ligandos bidentados, substituídos ou não, coordenados ao complexo de molibdénio(VI) do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$, podem ser quelatos dadores N-N, N-O e O-O. A existência desta variedade de ligandos é útil porque, consoante o utilizado, é possível modelar propriedades como a solubilidade do complexo e a acidez de Lewis, aspectos importantes para a catálise (ver ponto III.1).

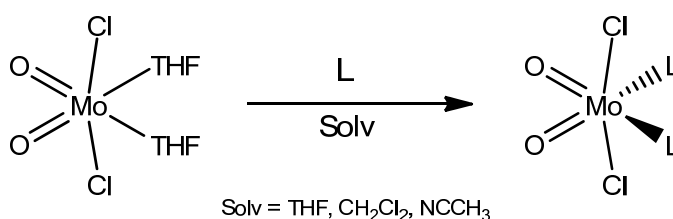


Figura 1.4: Equação esquemática da reacção de substituição das moléculas de solvente do complexo de partida pelos ligandos orgânicos. A reacção é rápida com formação de complexos octaédricos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) mais estáveis e menos solúveis do que os respectivos precursores.

A título de exemplo, Romão, Kühn e o nosso grupo sintetizaram inúmeros complexos onde utilizaram, entre outros, os ligandos pirazolilpiridina^[23] **(I)**, 1,4-diazabutadienos^[19, 24] **(II)**, e derivados da bipyridina^[25-27] **(III)** (Figura 1.5). Em qualquer um dos casos os complexos resultantes foram significativamente menos solúveis do que os materiais de partida e os produtos obtidos precipitaram do meio reaccional. Verificou-se ainda, recorrendo espectroscopia de infra-vermelho e de ressonância magnética nuclear de ^{95}Mo e ^{17}O que o ligando influencia as propriedades electrónicas do metal assim como na ligação $\text{Mo}=\text{O}$.^[24] Nos complexos **(II)** e **(III)** os estudos acerca da sua actividade individual na epoxidação de olefinas utilizando o TBHP mostraram ser distintos de acordo com a natureza do ligando. Observou-se ainda que a diferença entre os halogéneos coordenados não é relevante, contudo o complexos derivados com Cl são tendencialmente mais activos na catálise do que os complexos análogos com Br .

Quando se comparou complexos contendo ligandos substituintes aromáticos com ligandos não aromáticos os primeiros foram sempre os mais activos nas reacções catalíticas.

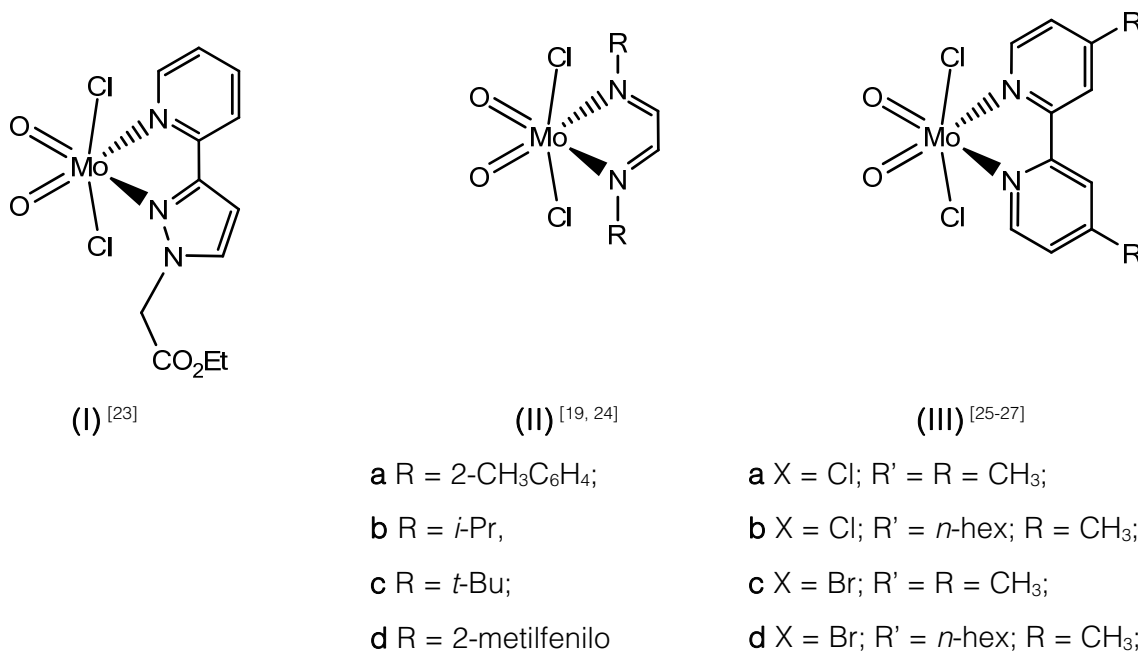


Figura 1.5: Exemplo de dioxo-complexos de Mo^{VI} coordenados a ligandos do tipo *N,N'*-quelato.

II.1.2. Oxo(*diperoxo*)-complexos do tipo [MoO(O₂)₂(L)]

Os peroxo-complexos com metais de transição de valência elevada começaram a utilizados na produção do propileno quando se fundou, em 1969, a *Oxirane Corporation*. Hoje são inúmeras as descrições bibliográficas relativas a complexos oxo e oxo(*diperoxo*) com aplicabilidade testada na epoxidação de olefinas. Com o intuito de encontrar novos processos industriais baseados numa química mais verde e economicamente mais barata, a aplicabilidade destes complexos continua a ser testada na epoxidação de olefinas.

Os oxo(*diperoxo*)-complexos de Mo^{VI} testados na catálise de olefinas são nomeadamente do tipo **A** e **B**.^[28]

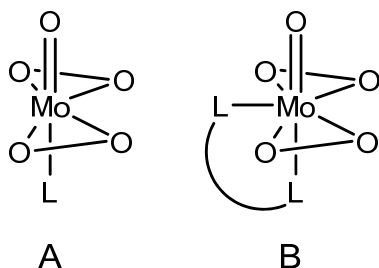


Figura 1.6: Esquema dos oxo(*diperoxo*) complexos de molibdénio(VI) normalmente estudados na catálise de olefinas (epoxidação).

Geralmente os complexos hexa-coordenados (exemplo **A**) são utilizados como agente oxidantes estequiométricos, e a maioria dos complexos hepta-coordenados (exemplo **B**) são insolúveis em solventes orgânicos^[28] à excepção daqueles que coordenam a ligandos derivados da piridina.

Estes compostos do tipo peroxo-complexos têm sido intensivamente estudados na catálise por diversos grupos, dos quais se enfatiza Thiel & Eppinger.^[29, 30] Num dos estudos efectuados este investigadores verificaram que as propriedades dos complexos do tipo **B** quando coordenados a diferentes ligandos, correlacionam-se com as actividades dos complexos nas reacções de epóximação de olefinas.^[29]

Para que o complexo seja um bom catalisador é importante que não esteja sujeito a trocas de ligandos aquando da reacção catalítica e sob as condições reaccionais. A estabilidade de coordenação do ligando e a boa solubilidade dos complexos faz destes peroxo-complexos excelentes catalisadores.

II.1.3. Complexos tetracarbonílicos de molibdénio(VI) do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$

O grupo carbonilo, monóxido de carbono, é um dos ligandos mais versáteis e importantes na química organometálica dos metais de transição. Descreve-se a ligação metal-carbonilo como uma interacção sinérgica entre a orbital molecular ocupada 5σ do CO para com a orbital vazia, com simetria σ , do metal, e a retrodoação- π da orbital ocupada do metal para com a orbital molecular π^* do CO.^[31]

Em 1868 foram descritos por Schützenberger os primeiros complexos carbonílicos: $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_4$, e $\text{Pt}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_4$. Em 1890 Mond descreve o primeiro carbonilo metálico binário, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.^[32] Contudo o extraordinário desenvolvimento desta família só ocorre anos mais tarde.

Estes complexos têm sido estudados para aplicações em diversas áreas tais como na catálise,^[33-35] na óptica não linear^[36-38] e na medicina.^[39-41] Na catálise o $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ é o exemplo de um precursor comercial utilizado na síntese dos catalisadores de Mo^{VI} extensivamente empregues na indústria para a epoxidação do propileno.^[13]

Os complexos metálicos carbonílicos podem conter apenas um tipo de ligando, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, ou uma combinação de ligandos, por exemplo $[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})]$; podem ser neutros,^[42] *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pzpy})]$, ou carregados.^[43] Os complexos tetracarbonílicos do tipo *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{L})_n]$, ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ e Re) e L = ligando orgânico mono- ou bi-dentado, são potenciais precursores catalíticos.^[44]

Tradicionalmente estes compostos são preparados através da activação térmica ou fotoquímica dos complexos binários metalo-carbonílicos. Contudo, em 2002, Hogarth e colaboradores demonstraram que recorrendo a sínteses assistidas por micro-ondas era possível sintetizar, em refluxo, diversos complexos carbonílicos de metais de transição do grupo VI.^[45] As reacções em micro-ondas decorriam na ausência de atmosfera inerte, com rendimentos elevados e tempos de reacção bastante mais curtos.

Em 2006 a síntese assistida por micro-ondas do composto *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{acetato de etil}[3\text{-(2-piridil)-1-pirazolilo}]\}]$, (Figura 1.7), foi descrita.^[42]

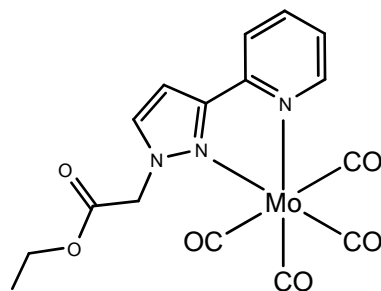


Figura 1.7: Esquema do complexo tetracarbonílico molibdénio(VI) do tipo *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{acetato de etil}[3\text{-(2-piridil)-1-pirazolilo}]\}]$.

Verificou-se que utilizando este método o complexo tetracarbonílico era obtido com bons rendimentos, através de uma síntese rápida e envolvendo apenas um único passo. O composto foi sintetizado directamente a partir do precursor correspondente, o $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, e a quantidade de solventes utilizados foi comparativamente inferior à citada nos métodos convencionais.

Sendo mais simples e rápida a síntese dos complexos tetracarbonílicos, melhores serão os resultados relativamente à síntese dos catalisadores oxometálicos referidos anteriormente. Isto porque os complexos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ são utilizados *in situ*, como pré-catalisadores dos complexos oxometálicos.

PARTE III

III.1. CATÁLISE

Um processo catalítico é constituído por um conjunto de reacções nas quais os reagentes são consumidos, formam-se os produtos intermédios, os produtos finais, e regeneram-se as espécies cataliticamente activas. A este conjunto de reacções dá-se o nome de *ciclo catalítico*.^[46] Actualmente muitos sistemas catalíticos baseiam-se na utilização de complexos metálicos (espécie química constituída por um ião metálico central coordenado a ligandos neutros ou iões). A diversidade de catalisadores é mais visível quando o metal pertence aos grupos de metais de transição.

Os catalisadores oxometálicos estudados neste trabalho, oxo-complexos e oxo(*díperoxo*)-complexos de molibdénio(VI), são excelentes agentes oxidantes de vários substratos, tanto em catálise homogénea como heterogénea.^[47] Os complexos deste tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})]$ e $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})]$ com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$ e $\text{L} =$ ligando orgânico neutro monodentado ou bidentado, têm sido extensivamente estudados e testados como catalisadores das reacções, na presença TBHP, de epoxidação de olefinas.^[19, 24, 28, 29, 48, 49] Verificou-se que propriedades importantes, tais como a solubilidade do complexo e a acidez de Lewis do centro metálico podem ser ajustadas por variação de X e/ou de L , permitindo assim preparar catalisadores com elevada actividade e selectividade.

Os resultados obtidos na catálise homogênea são satisfatórios, contudo existem estudos que envolvem a aplicação destes compostos em catálise heterogênea.^[50] A síntese do catalisador consiste em colocar o centro catalítico num suporte poroso. Do ponto de vista industrial isto é vantajoso porque torna mais simples a separação do catalisador do meio reaccional com o intuito de ser posteriormente reciclado.

III.1.1. Mecanismos propostos

Na ausência de catalisador a reacção de epoxidação de olefinas ocorre com o oxigénio molecular e através de um mecanismo radicalar. Contudo, quando o complexo metálico está presente o mecanismo de transferência de oxigénio é um assunto controverso, daí que vários investigadores tentam descobrir o possível mecanismo há décadas.

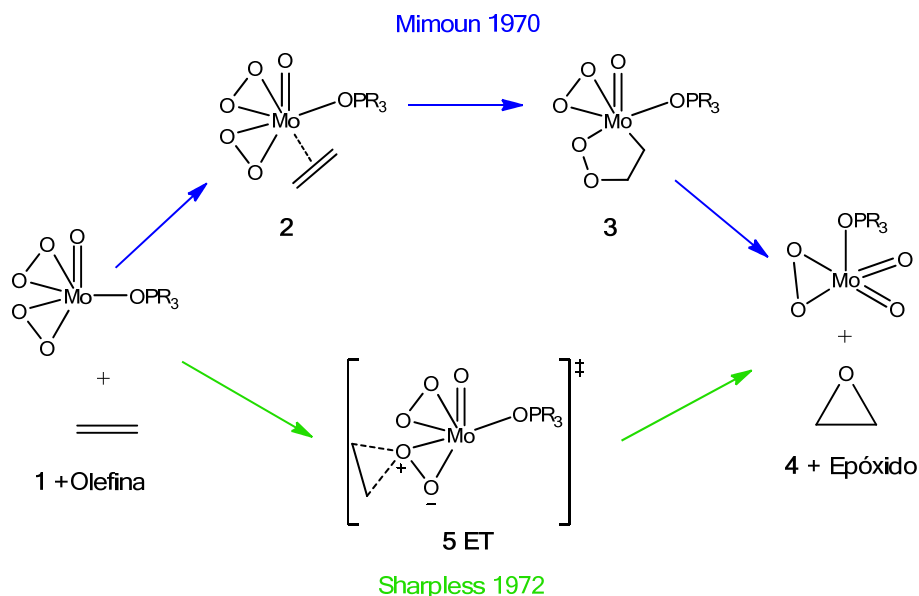


Figura 1.8: Esquema dos mecanismos propostos por Mimoun e Sharpless para a epoxidação da olefina com complexos do tipo oxo(diperoxidos) de molibdênio. Exemplo dado considerando o oxo(diperoxo)-complexo do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3)]$.^[5]

Na Figura 1.8 encontra-se representado o mecanismo reaccional proposto por Mimoun na década de 70 tendo em consideração o oxo(*diperoxo*)-complexo do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3)]$.^[51, 52] A olefina coordenava-se ao metal **2** antes da subsequente inserção na ligação $\eta^2\text{-Mo-O}_2$ dando origem a um anel de cinco membros **3** contendo o peróxido e o metal. A coordenação da olefina ao centro metálico tornava-a electrofílica e, por isso, pronta para reagir com um grupo peroxo que actua como nucleófilo. Por sua vez, Sharpless propôs um mecanismo envolvendo o ataque directo da olefina ao átomo de oxigénio do peróxido **5 ET** formando-se no estado de transição um intermediário cíclico de três membros.^[53] Neste caso, considerava-se que a existência de um aumento do carácter electrofílico do grupo peroxo coordenado promovia o decréscimo da carga negativa no átomo de oxigénio do peróxido formando-se o epóxido e o dioxo-complexo.

Jørgensen e Hoffman propuseram ainda um mecanismo “híbrido” segundo o qual ocorre, após coordenação da olefina ao centro metálico, uma separação intramolecular da olefina com formação de um intermediário cíclico de cinco lados contendo o átomo metálico (intermediário do tipo metalociclopropeno) seguindo-se um movimento de deslize e formação de um intermediário idêntico ao proposto por Sharpless^[54, 55]. Aqui a coordenação da olefina ao centro metálico dependia da orientação relativa dos grupos.

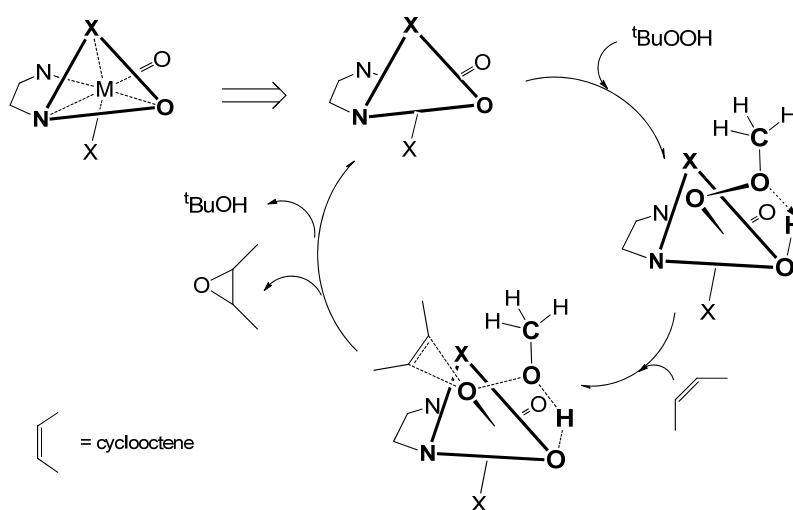


Figura 1.9: Mecanismo proposto para a reacção de epoxidação de olefinas através da utilização de complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L-L})]$ com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; e $\text{L} =$ ligando bidentado neutro.^[21]

Recentemente, foi proposto um novo mecanismo (Figura 1.9) proveniente dos resultados obtidos na cinética de epoxidação de olefinas aquando da utilização de complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L-L})]$ (L = bipyridina ou bipyrimidina) e o *cis*-cicloocteno na presença dos dioxo-complexos de Mo^{VI} . O primeiro passo deste mecanismo envolve a reacção do hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) com o complexo. O protão do grupo hidroperóxido é transferido para um dos átomos de oxigénio terminais formando-se o grupo $t\text{-BuOO}^-$ que coordena posteriormente, com hapticidade $\eta=1$, ao centro de Mo^{VI} sendo assim o sétimo ligando. O complexo que se forma é um intermediário de Mo^{VI} do tipo η^1 -peroxo-complexo de alquilo. Na face N-O-X do octaedro ocorre a adição do grupo $t\text{-BuOO}^-$, promovendo a activação do TBHP. O complexo formado actua como um ácido de Lewis aumentando o poder oxidativo do grupo peroxo. De seguida ocorre a aproximação da olefina ao oxigénio α -coordenado. A olefina é epoxidada devido ao ataque nucleofílico ao oxigénio electrofílico da espécie oxidante. O rápido decréscimo na velocidade de conversão é atribuído à formação do produto secundário $t\text{-BuOH}$ que compete com o TBHP na coordenação ao centro metálico, originando assim espécies inactivas.^[21, 26, 56]

Sempre que se fala na epoxidação de olefinas com TBHP, os resultados teóricos e experimentais para os complexos do tipo $\text{MO}_2\text{X}_2(\text{L-L})$ são concordantes com o mecanismo proposto anteriormente.

REFERÊNCIAS

- [1] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, **2003**.
- [2] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH, USA, **1997**.
- [3] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4^a ed., John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, **1902**.
- [4] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley, **2003**.
- [5] D. V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 645-652.
- [6] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2^a ed., **1997**.
- [7] A. M. Cavaleiro, *Química Inorgânica Básica*, 1^a ed., Universidade de Aveiro, **1997**.
- [8] M. Bochmann, *Organometallics 1*, Oxford Science Publications, **1994**.
- [9] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431-457.
- [10] M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569-583.
- [11] R. Sanz, M. R. Pedrosa, *Curr. Org. Synth.* **2009**, 6, 239-251.

- [12] M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569-583.
- [13] J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.
- [14] N. Indictor, W. F. Brill, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2074-2075.
- [15] R. A. Sheldon, H. v. Bekkum, *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Germany, **2001**.
- [16] M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *Advances in Chemistry Series* **1968**, 418.
- [17] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401-1448.
- [18] C. G. Young, J. A. McCleverty, T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Pergamon, Amsterdão, **2004**.
- [19] F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *164*, 25-38.
- [20] Kühn, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 43-50.
- [21] F. E. Kühn, M. Groarke, E. Beneze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2370-2383.
- [22] V. S. Sergienko, V. L. Abramenko, M. A. Porai-Koshits, A. D. Garnovskii, *Plenum Publishing Corporation* **1991**, 725-733.
- [23] F. E. Kühn, A. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. D. Lopes, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 43-50.
- [24] F. E. Kühn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *151*, 147-160.
- [25] A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, M. Pillinger, A. M. Santos, J. Zhao, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716-1723.
- [26] M. Groarke, I. S. Gonçalves, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Org. Chem.* **2002**, *649*, 108-112.
- [27] F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 3-10.
- [28] W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *103*, 5-9.
- [29] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696-705.
- [30] W. R. Thiel, T. Priermier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1737-1738.
- [31] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. MBochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a ed., Wiley, Nova York, **1999**.
- [32] Q. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 83-108.
- [33] C. Freund, M. Abrantes, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3718-3729.
- [34] B. F. M. Kimmich, P. J. Fagan, E. Hauptman, W. J. Marshall, R. M. Bullock, *Organometallics* **2005**, *24*, 6220-6229.
- [35] A. Al-Ajlouni, D. Veljanovski, A. Capapé, J. Zhao, E. Herdtweck, M. J. Calhorda, F. E. Kühn, *Organometallics* **2009**, *28*, 639-645.
- [36] J.-F. Lamère, I. Sasaki, P. G. Lacroix, K. Nakatani, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 921-928.
- [37] E. Cariati, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessoro, R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1210-1233.
- [38] M. H. Garcia, S. Royer, M. P. Robalo, A. R. Dias, J.-P. Tranchier, R. Chavignon, D. Prim, A. Auffrant, F. Rose-Munch, E. Rose, J. Vaissemann, A. Persoons, I. Asselberghs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3895-3904.
- [39] J. B. Waern, M. M. Harding, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4655-4668.
- [40] R. H. Fish, G. Jaouen, *Organometallics* **2003**, *22*, 2166-2177.
- [41] D. L. Mohler, E. K. Barnhardt, A. L. Hurley, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4982-4984.

- [42] A. C. Coelho, F. A. A. Paz, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Molecules* **2006**, *11*, 940-942.
- [43] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322-3338.
- [44] Ž. Petrovski, A. A. Valente, M. Pillinger, A. S. Dias, S. S. Rodrigues, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *249*, 166-171.
- [45] M. Ardon, G. Hogarth, D. T. W. Ooscroft, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2429-2435.
- [46] S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanism and Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- [47] R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183-220.
- [48] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373-2378.
- [49] F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Goncalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 3-9.
- [50] S. M. Bruno, J. A. Fernandes, L. Martins, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, A. A. Valente, *Catal. Today* **2006**, *114*, 264-272.
- [51] H. Mimoun, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37-49.
- [52] H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734-749.
- [53] K. B. Sharpless, J. M. Townsen, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295-296.
- [54] K. A. Jorgensen, R. Hoffmann, *Acta Chem. Scand.* **1986**, *40*, 411-418.
- [55] P. Macchi, A. J. Schultz, F. K. Larsen, D. B. Iversen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9231-9241.
- [56] L. F. Vieiros, A. Prazeres, P. J. Costa, C. C. Romão, F. E. Kühn, M. J. Calhorda, *Dalton Trans.* **2006**, 1383-1389.

Complexos tetracarbonílicos de Mo^{VI} como
precursores catalíticos nas reacções de epoxidação de olefinas

CAPÍTULO 2

RESUMO

Os complexos tetracarbonílicos do tipo *cis*-[Mo(CO)₄(L)] são geralmente óptimos precursores na síntese de catalisadores, bastante selectivos e estáveis, utilizados na epoxidação de olefinas. Neste capítulo apresentar-se-á o estudo efectuado com os complexos *cis*-[Mo(CO)₄(L)] sendo L = 2,2'-bipiridina (**1**) ou 4,4'-di-*t*-Bu-bipy (**2**).

Os oxo-complexos de Mo^{VI} obtidos a partir de **1** e **2** foram estudados na catálise homogénea do *cis*-cicloocteno com TBHP e, para melhor compreensão do comportamento dos compostos **1** e **2** no meio fortemente oxidante, efectuaram-se reacções de descarboxilação oxidativa na presença e na ausência do substrato.

A partir das reacções de oxidação e da caracterização efectuada foi possível identificar os oxo-complexos formados. O composto *cis*-[Mo(CO)₄(bipy)] (**1**) deu origem a um complexo unidimensional híbrido orgânico-inorgânico, [MoO₃(bipy)] (**3**), e o composto *cis*-[Mo(CO)₄(di-*t*-Bu-bipy)] (**2**) um novo complexo polinuclear, [Mo₈O₂₄(di-*t*-Bu-bipy)₄] (**4**).

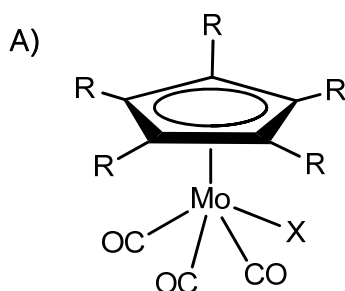
A estrutura de estado sólido do complexo **4** foi caracterizada por difracção raios-X de mono-cristal verificando-se que o composto é constituído por dois complexos cristalograficamente independentes e cuja forma se assemelha a um moinho de vento.

CAPÍTULO 2	PÁG
2.1. INTRODUÇÃO	20
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
2.2.1. Compostos <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (bipy)] (1) e [MoO ₃ (bipy)] (3)	23
2.2.2. Compostos <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy)] (2) e [Mo ₈ O ₂₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy)] (4)	27
2.2.3. Descrição cristalográfica do composto [Mo ₈ O ₂₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy)] (4)	28
2.3. DESEMPENHO CATALÍTICO DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS	37
2.3.1. Utilização do banho de óleo na epoxidação do cicloocteno	37
2.3.2. Utilização do micro-ondas na epoxidação do cicloocteno	40
2.4. OBSERVAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS	43

2.1. INTRODUÇÃO

Os complexos de metais de transição desempenham um papel fundamental na química organometálica moderna e são extensivamente utilizados como catalisadores, ou pré-catalisadores, numa vasta gama de transformações orgânicas.^[1-8] As reacções catalisadas por complexos que envolvem o molibdénio são economicamente atractivas uma vez que o metal é relativamente barato.^[9] Por exemplo, no processo de Arco-Lyondell (síntese do propeno) utiliza-se o Mo(CO)₆ como precursor catalítico, sendo este oxidado *in situ* pelo TBHP formando-se o *cis*-dioxocomplexo de Mo.^{VI}^[10]

Nos últimos anos vários foram aqueles que investigaram a possível utilização de complexos ciclopentadienilo de molibdénio do tipo Cp'Mo(CO)₃X (**A**) [Cp' = η^5 -C₅R₅; R = H, CH₃, CH₂Ph; X = Cl, grupo alquilo] como precursores na formação de catalisadores eficientes na epoxidação, em fase líquida, de olefinas, Cp'MoO₂X.^[6, 11-16]



Os tricarbonilos são facilmente obtidos a partir do Mo(CO)_6 e são excelentes precursores porque quando comparados com os respectivos oxo-complexos, formados através da descarboxilação oxidativa *in situ* dos complexos carbonílicos, podem ser armazenados durante longos períodos de tempo.

Outra família com potencial interesse na área da síntese de pré-catalisadores utilizados na epoxidação de olefinas são os complexos tetracarbonílicos de molibdénio do tipo *cis*- $[\text{Mo(CO)}_4(\text{L})_n]$, onde L é um ligando orgânico monodentado ou bidentado. Estes compostos são normalmente preparados directamente a partir de Mo(CO)_6 e através da activação térmica ou fotoquímica,^[17, 18] ou por tratamento de *cis*- $[\text{Mo(CO)}_4(\text{pip})_2]$ (pip = piperídina) com uma solução em refluxo do ligando no solvente orgânico.^[19, 20] Contudo, o procedimento convencional de aquecimento da mistura reaccional contendo o Mo(CO)_6 tem desvantagens devido à sublimação e deposição do reagente no condensador da montagem, obrigando pois a uma remoção mecânica para a devolução do composto ao recipiente que contém a mistura reaccional.^[21] Quando se utiliza o aquecimento assistido por micro-ondas, o problema de sublimação do Mo(CO)_6 desaparece, tanto mais que se utiliza um sistema em refluxo aberto (recorrendo ao uso do micro-ondas convencional alterado),^[22, 23] ou um reactor de teflon (utilização do micro-ondas comercial).^[24-26] Da preparação de complexos tetracarbonílicos a partir das reacções assistidas por micro-ondas resulta ainda, comparado com o aquecimento convencional, uma redução do tempo reaccional e um aumento dos rendimentos. Estes aspectos advêm do acoplamento de solventes com tangentes de elevada perda dieléctrica com a irradiação de micro-ondas, resultando num super-aquecimento levando directamente ao aumento da cinética da reacção.

Neste capítulo apresentar-se-á a síntese assistida por micro-ondas de dois complexos tetracarbonílicos com ligandos derivados da 2,2'-bipiridina, assim como também o estudo efectuado acerca da sua potencial utilização como pré-catalisadores nas reacções de epoxidação de olefinas. Para poder comparar os resultados dos ensaios catalíticos foram efectuados testes tendo em consideração dois métodos de aquecimento: o método assistido por micro-ondas (MO) e o método convencional do banho de óleo (BO). Afim de compreender o comportamento catalítico de cada complexo e a actividade das espécies cataliticamente activas efectuaram-se, separadamente e nas mesmas condições, as reacções de oxidação com excesso de oxidante (TBHP) dos complexos **1** e **2**. Destas reacções foi possível isolar, a partir do

composto **1**, um material polimérico unidimensional híbrido orgânico-inorgânico cristalino $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**), e a partir do composto **2** um complexo polinuclear, também ele híbrido orgânico-inorgânico, $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**4**).

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os complexos $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$ (**1**) e $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**2**) foram isolados com excelentes rendimentos a partir da reação no micro-ondas do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com um equivalente do ligando orgânico, em tolueno a 110 °C (Figura 2.1).

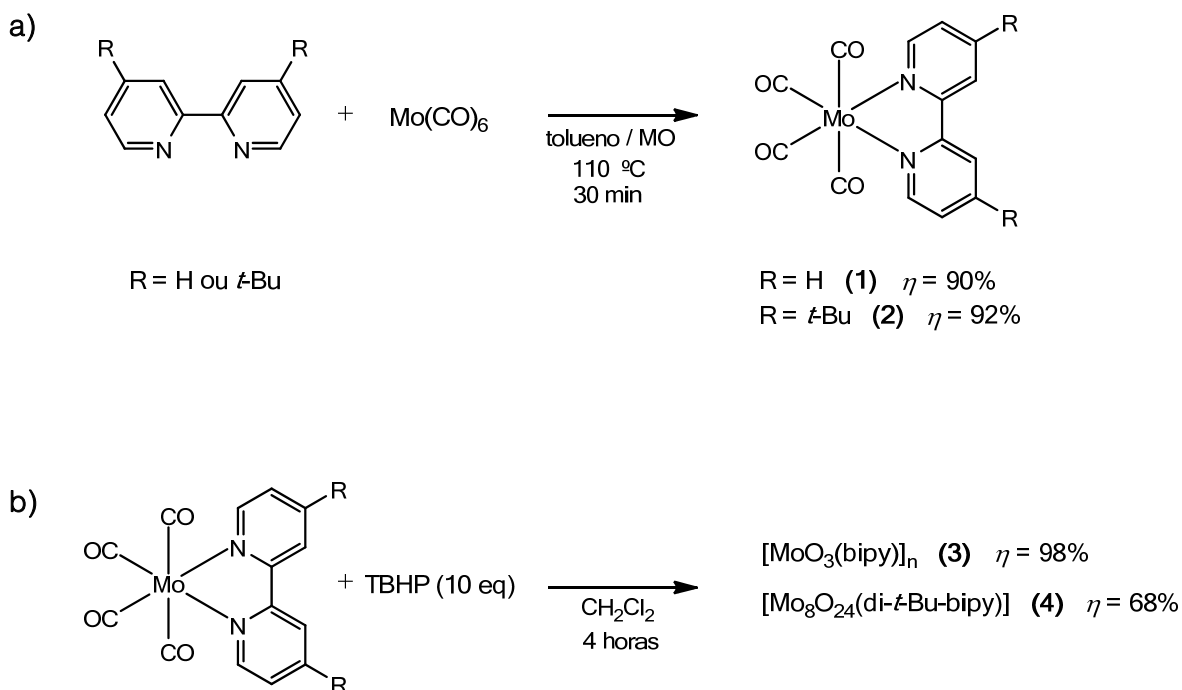
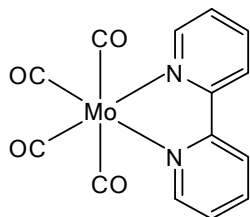


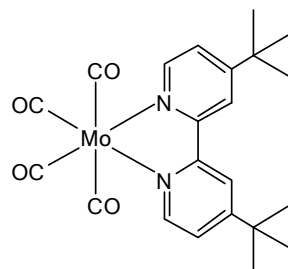
Figura 2.1: Esquema de síntese dos complexos de **1** - **4**.

A descarbonilação de **1** e **2** foi alcançada através da adição de 10 equivalentes de TBHP (5-6 M em *n*-decano) a uma suspensão de cada complexo em CH_2Cl_2 . Após 20 minutos de agitação à temperatura ambiente, as misturas passaram de avermelhadas para amarelas, e decorridas 4 horas de reação foi possível isolar os compostos **3** e **4** derivados de **1** e **2**, respectivamente (Figura 2.1).

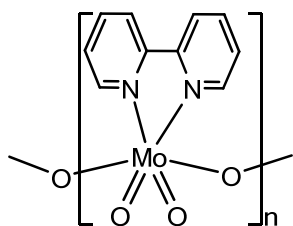
Na Figura 2.2 apresenta-se os esquemas dos compostos resultantes das reacções a) e b).



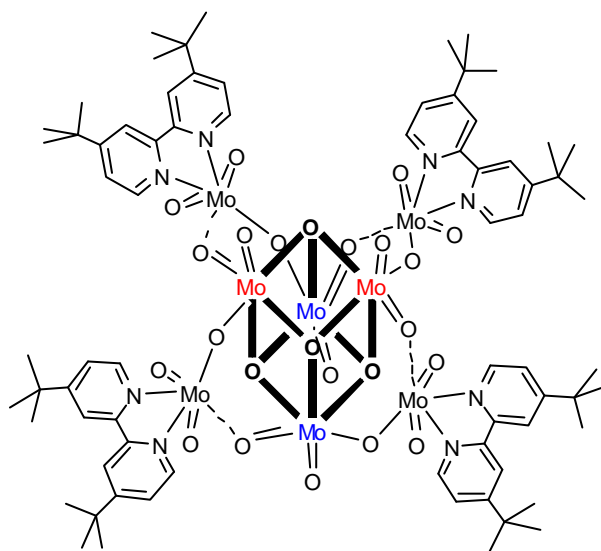
cis-[Mo(CO)₄(bipy)] (1)



cis-[Mo(CO)₄(di-*t*-Bu-bipy)] (2)



[MoO₃(bipy)]_n (3)



[Mo₈O₂₄(di-*t*-Bu-bipy)₄] (4)

Figura 2.2: Esquema dos compostos tetracarbonílicos **1** e **2** assim como dos compostos obtidos a partir da reacção de descarbonilação oxidativa dos mesmos (Reacção b), Figura 2.1).

2.2.1. Compostos *cis*-[Mo(CO)₄(bipy)] (1) e [MoO₃(bipy)] (3)

Da reacção de descarbonilação oxidativa do composto *cis*-[Mo(CO)₄(bipy)] (**1**), precipitou um sólido branco que foi lavado diversas vezes com éter etílico e seco sob vácuo. A caracterização do sólido foi efectuada recorrendo a análise elementar, espectroscopia de FT-IV e Raman, e difracção de raios-X (XRD). O sólido foi

identificado como o composto, híbrido orgânico-inorgânico $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**) descrito pela primeira vez por Zubieta e colaboradores.^[27] A Figura 2.3 esquematiza a cadeia unidimensional de **3**.

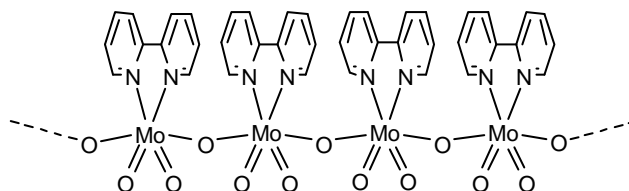


Figura 2.3: Esquema da cadeia unidimensional do composto $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**).

Analisando os espectros de FT-IV dos compostos **1** e **3** verifica-se que o espectro do composto **3** não apresenta na gama $1810\text{--}2010\text{ cm}^{-1}$ os quatro modos vibracionais activos $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ presentes em **1**. Verifica-se ainda que, para além das bandas pertencentes à 2,2'-bipiridina, observam-se três bandas fortes a 622 , 882 e 914 cm^{-1} correspondentes à vibração Mo-O (Figura 2.4).

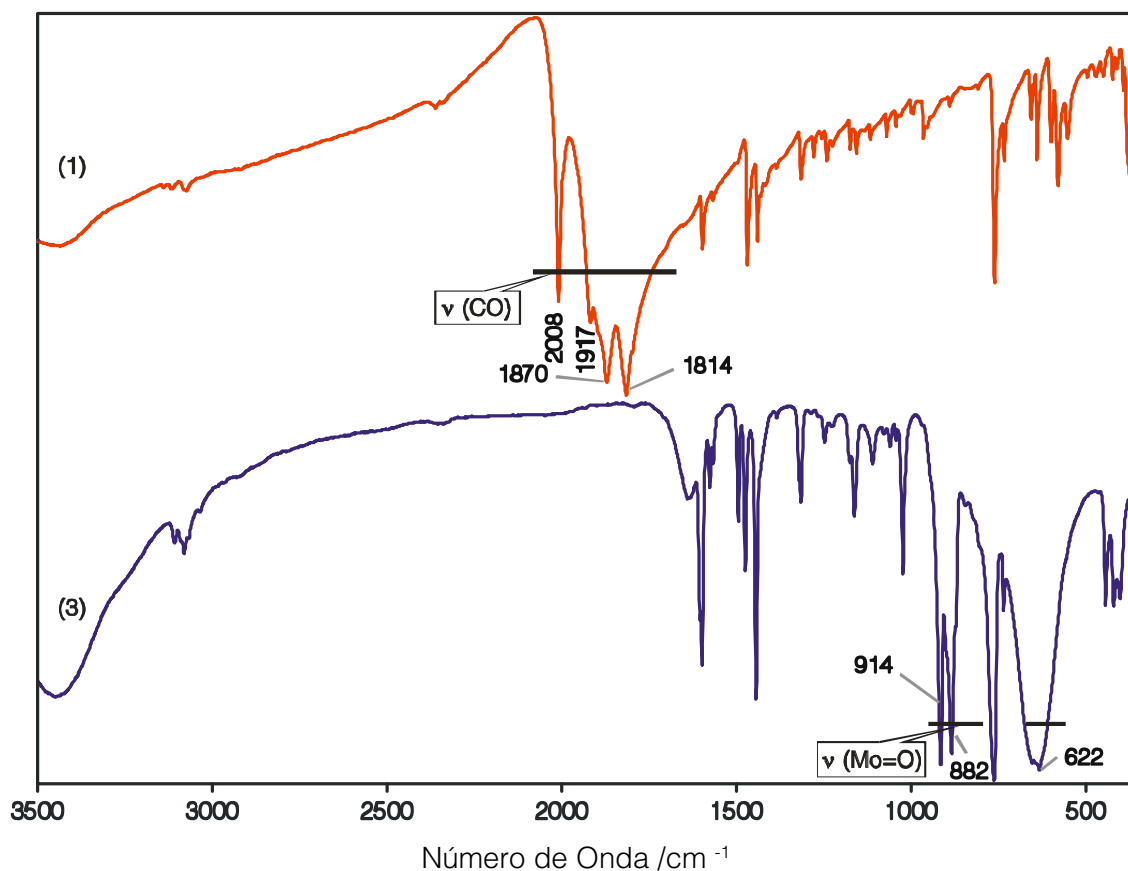


Figura 2.4: Espectros de FT-IV para os compostos (**1**) e (**3**).

Para melhor compreensão dos resultados obtidos verificou-se que existe na literatura a caracterização de um complexo de tungstênio, análogo ao composto **3**. Esse composto, $[\text{WO}_3(\text{bipy})]$, exibe um conjunto de bandas a 617, 886 e 934 cm^{-1} ,^[28] semelhantes às observadas para **3**.

Relativamente ao espectro de Raman o composto **3** (Figura 2.5), apresenta bandas intensas a 916, 1023, 1319 e 1598 cm^{-1} , e bandas médias ou fracas a 770, 873, 1060, 1160, 1268, 1494 e 1566 cm^{-1} , valores que continuam de acordo com os apresentados para o composto de tungstênio.

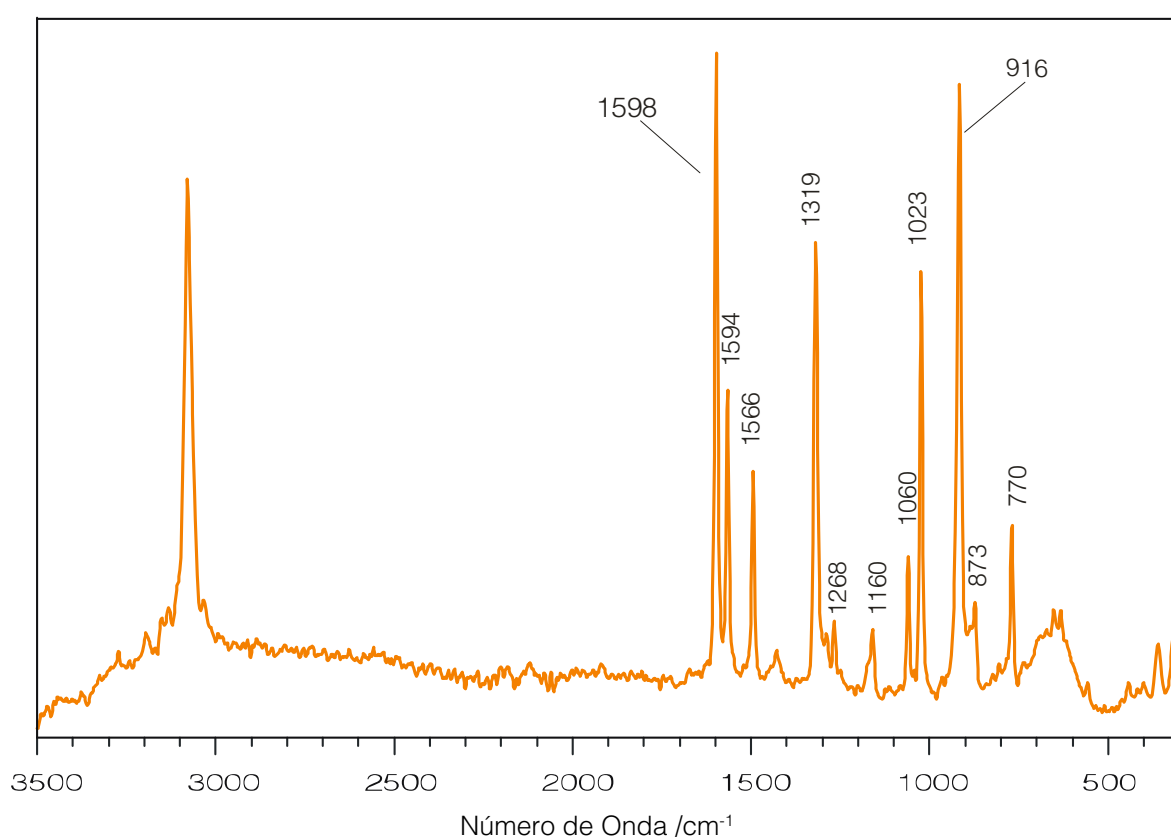


Figura 2.5: Espectro de Raman para o composto (**3**).

Dos difractogramas de raios-X de pós verifica-se que o composto $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**) é estruturalmente semelhante ao complexo de molibdênio na referência [27], isto de acordo com os respectivos parâmetros de célula unitária e coordenadas atômicas (Figura 2.6).

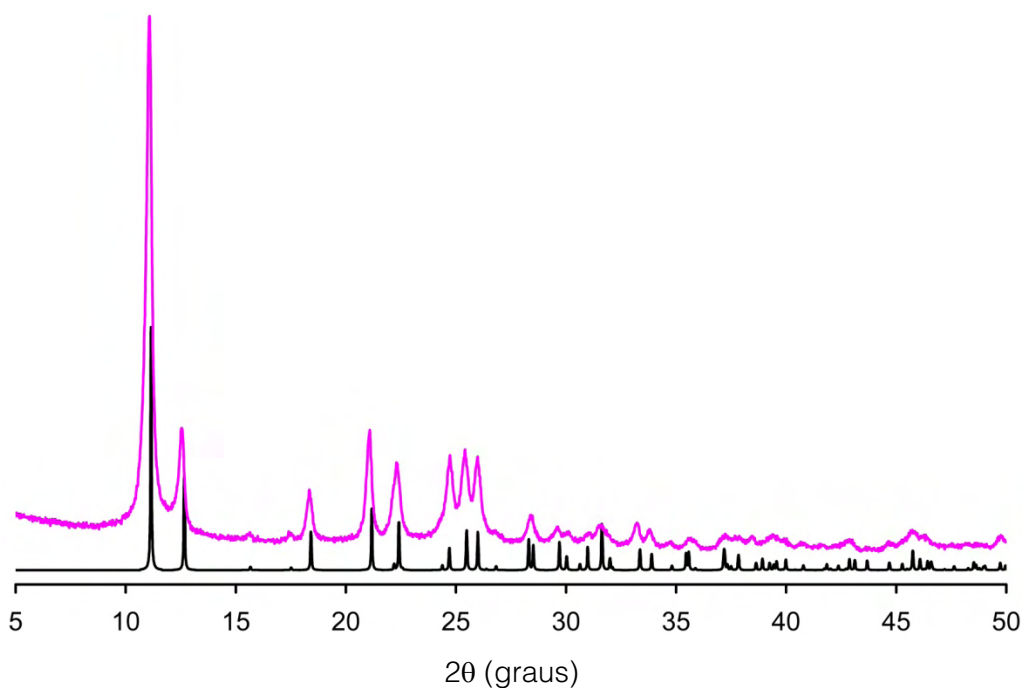


Figura 2.6: Padrões de difracção de raios-X de pós: simulado — e obtido — para o composto **3**.

Este resultado suporta o facto de que o material obtido $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**) é monofásico e iso-estrutural relativamente ao composto descrito por Zubieta e colaboradores^[27]. Sabe-se então que **3** consiste numa cadeia unidimensional de octaedros distorcidos do tipo $\{\text{MoO}_4\text{N}_2\}$ cujos vértices são partilhados (Figura 2.7).

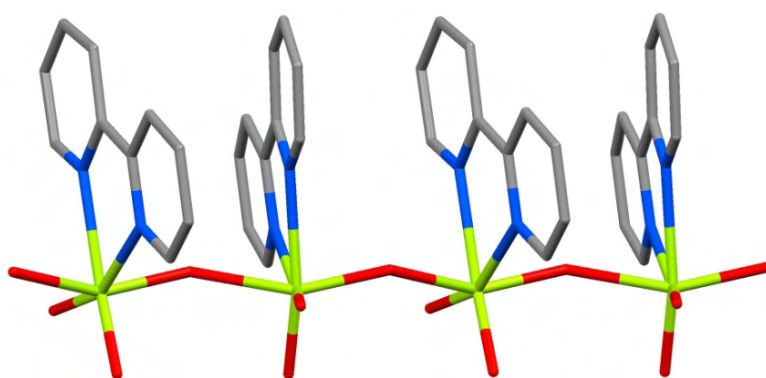


Figura 2.7: Vista da cadeia unidimensional de $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**).^[27] Imagem obtida a partir dos dados cristalográficos (CIF) do composto descrito por J. Zubieta et al.

Na bibliografia encontrada observa-se que até à data a síntese dos compostos de molibdénio e tungsténio tem sido apenas alcançada recorrendo a tratamento térmico: 160°C durante 2-4 dias numa bomba de digestão ácida contendo as misturas o MoO_3 ou H_2WO_4 , o ligando bipyridina e água; a chamada síntese hidrotérmica.

Quando o composto $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ (**3**) é obtido através do método hidrotérmico o rendimento é baixo (cerca de 10 %) e há a concomitante formação (3:2) do híbrido $[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{bipy})_2]$. O facto de se ter isolado, com bons rendimentos, através da descarbonilação oxidativa e à temperatura ambiente uma fracção microcristalina de **3**, é por si só, um resultado promissor.

2.2.2. Compostos *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**2**) e $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**4**)

Da descarbonilação oxidativa do complexo *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**2**) na presença do TBHP resultou uma solução amarela, sem formação de precipitado. A esta solução adicionou-se dióxido de manganês (MnO_2) para destruição do excesso de oxidante. Posteriormente filtrou-se o sólido adicionado. Da solução foi possível isolar, através da adição de éter etílico (ver Capítulo 4), o composto $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**4**) obtido como um sólido branco. Obtiveram-se ainda cristais cuja estrutura foi determinada por difracção de raios-X de mono-cristal.

No espectro de FT-IV do composto **4** verifica-se o desaparecimento das quatro bandas correspondentes aos quatro modos vibracionais activos $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ presentes em **2**. Verifica-se também que, para além bandas pertencentes à di-*t*-Bu-bipy, existe também um conjunto de duas bandas intensas a 902 e 939 cm^{-1} (cf. 901 e 935 cm^{-1} no espectro de Raman) que pertencem à vibração $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Existem ainda na gama compreendida entre 700 e 850 cm^{-1} , bandas sobrepostas que foram atribuídas ao alongamento das pontes Mo–O_p (p – ponte) presentes no composto **4** que foi identificado à posteriori, por difracção de raios-X de pós, como o $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ (**4**).

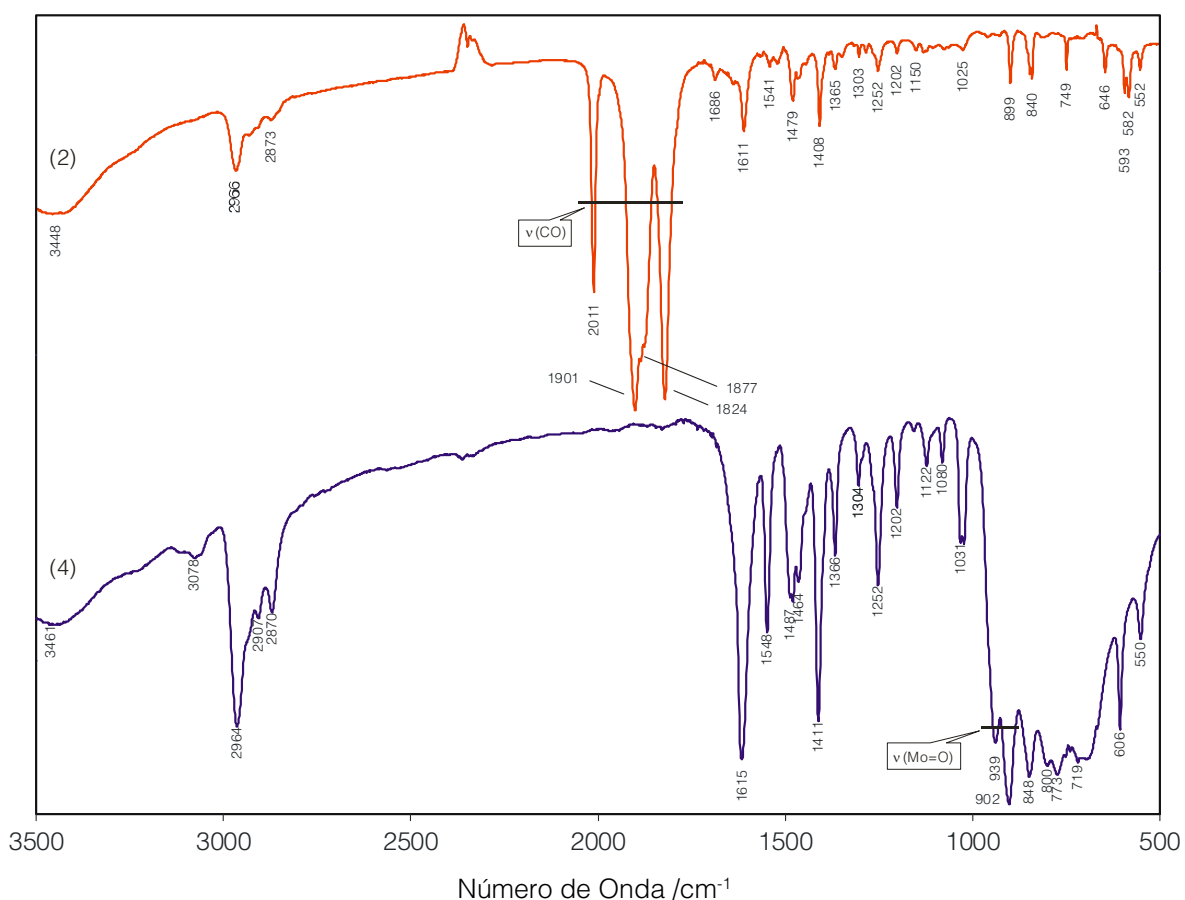


Figura 2.8: Espectros de FT-IV para os compostos 2 e 4.

2.2.3. Descrição cristalográfica do composto $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ (4)

Foram obtidos a partir da recristalização em CH_2Cl_2 cristais do composto 4. O composto cristalizou como um solvato de diclorometano, $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4 \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2]$, e a sua estrutura foi determinada por raios-X de mono-cristal, mostrando que a célula unitária é constituída por dois complexos octaméricos cristalograficamente independentes (Figura 2.9 e Figura 2.10) cuja morfologia se assemelha a um moinho de vento.



Ambos os complexos, $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ (4), contêm um núcleo central do tipo cubano, $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4$ onde cada átomo de Mo está, por sua vez, coordenado a três átomos de oxigénio, resultando no aglomerado de óxidos $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4\text{O}_{12}]$, que são

conhecidos por aparecer tanto em cubanos triplos como isômeros do tipo moinho.^[29, 30]

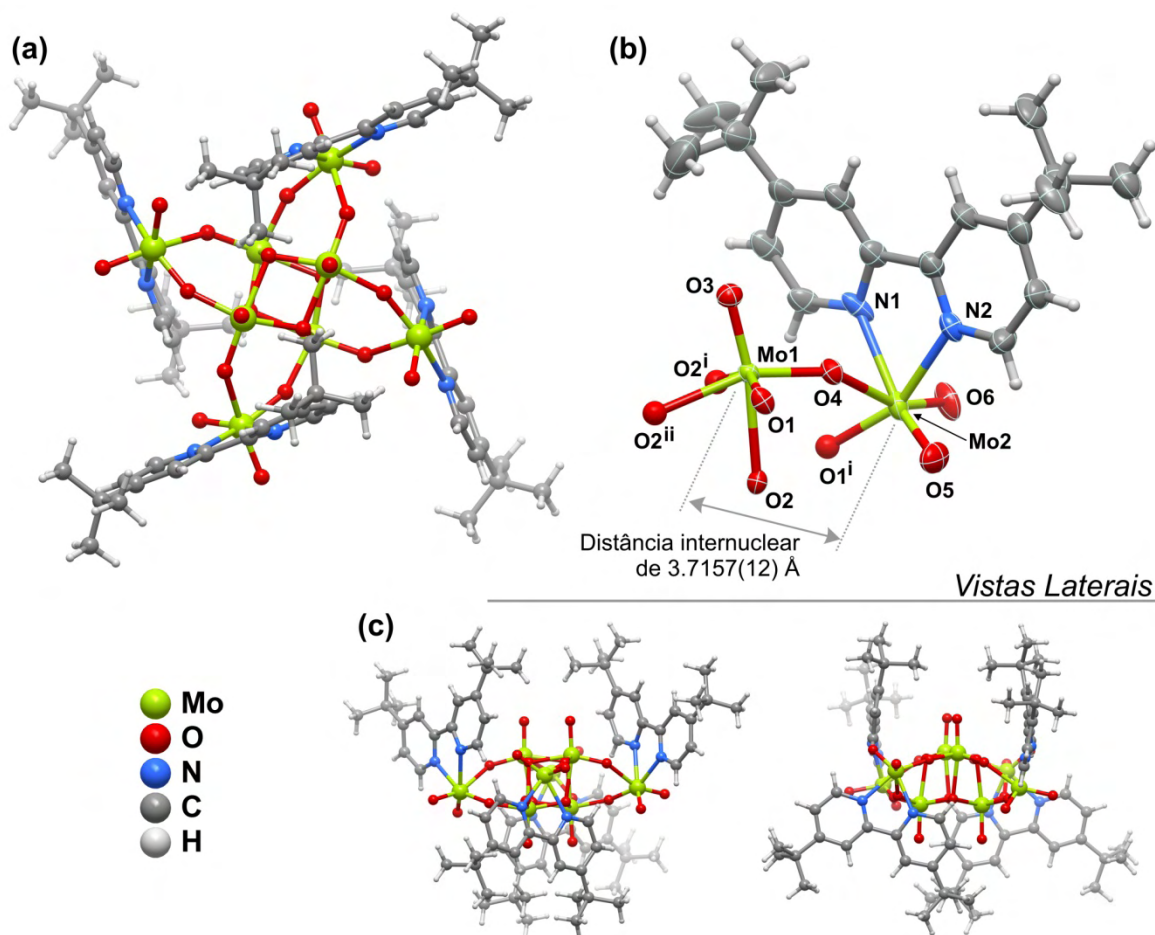


Figura 2.9: Representação esquemática de uma unidade molecular $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ existente no composto **4**: a) vista de topo, constituída pelos b) centros metálicos Mo1 e Mo2 e c) vistas laterais. Os ambientes de coordenação do Mo^{VI} estão representados em b) onde os átomos que compõem a unidade assimétrica aparecem como elipsóides térmicos desenhados com um nível de probabilidade de 50 %. Os átomos de hidrogénio foram representados como esferas de raio arbitrário. A legenda dos átomos é fornecida para todos aqueles que compõem o ambiente de coordenação dos Mo^{VI} . Os comprimentos de ligação e os ângulos são fornecidos nas Tabelas 2 e 3 do Apêndice. Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (i) $\frac{1}{4}-y$, $\frac{1}{4}+x$, $\frac{1}{4}-z$; (ii) $-\frac{1}{4}+y$, $\frac{1}{4}-x$, $\frac{1}{4}-z$.

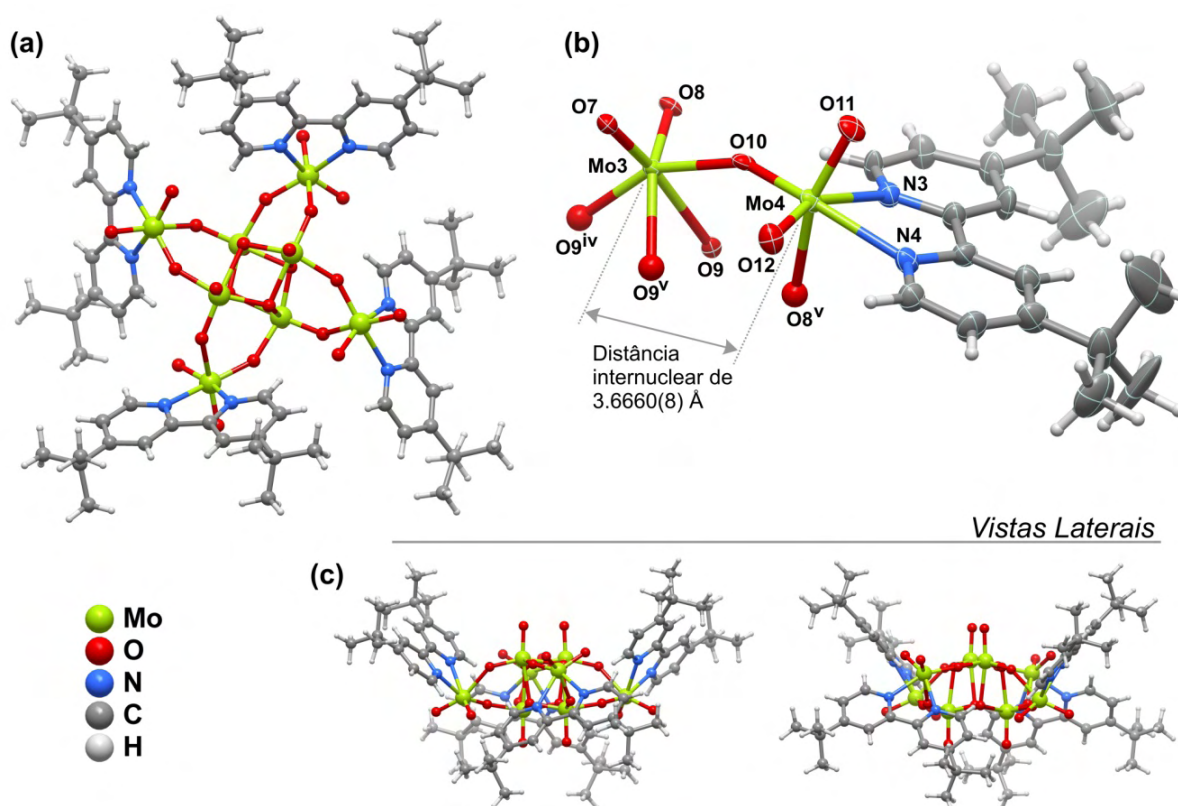
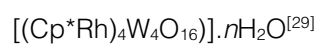
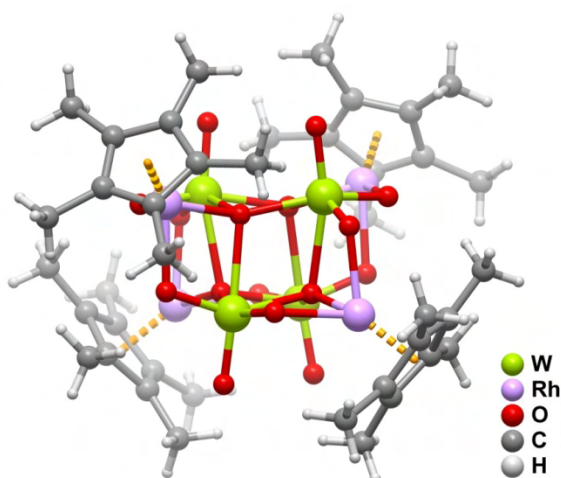


Figura 2.10: Representação esquemática de uma unidade molecular $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ existente no composto **4**: a) vista de topo, constituída pelos b) centros metálicos Mo1 e Mo2 e c) vistas laterais. Os ambientes de coordenação do Mo^{VI} estão representados em b) onde os átomos que compõem a unidade assimétrica aparecem como elipsóides térmicos desenhados com um nível de probabilidade de 50 %. Os átomos de hidrogénio estes foram considerados esferas de raio arbitrário. A legenda dos átomos é fornecida para todos aqueles que compõem o ambiente de coordenação do Mo^{VI} . Os comprimentos de ligação e os ângulos são fornecidos nas Tabelas 2 e 3 do Apêndice, respectivamente. Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (iv) $\frac{3}{4}-y$, $\frac{3}{4}+x$, $\frac{3}{4}-z$; (v) $-\frac{3}{4}+y$, $\frac{3}{4}-x$, $\frac{3}{4}-z$.

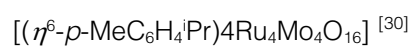
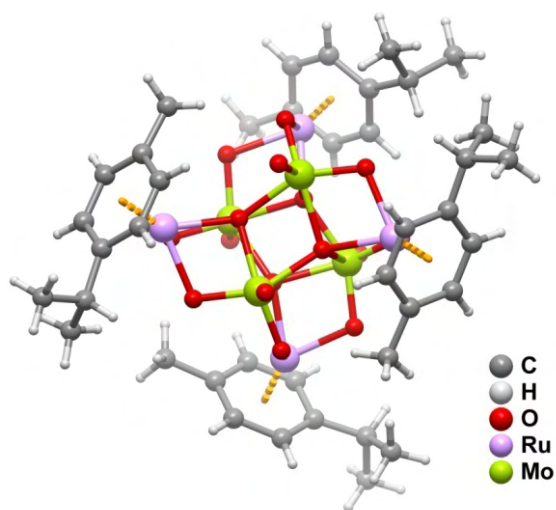
Uma pesquisa efectuada na base de dados de Cambridge^[31, 32] (CSD, versão 5.30, Novembro 2008 com 4 actualizações) revela que o composto **4** apresenta uma estrutura única e embora tenham sido descritos inúmeros isómeros estruturais deste composto, nenhum deles contém apenas um único tipo de metal de transição no centro do complexo organometálico tal como acontece em **4**. Exemplos de alguns complexos organometálicos estruturalmente semelhantes (ver Figura 2.11) são descritos por Isobe, $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$,^[29] e Süss-Fink, $[(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$.^[30] Considerando os metais de transição mais abundantes apenas os grupos de Michelsen e Glerup isolaram complexos deste tipo com uma mistura de Mo^{VI} e Cr^{III} no centro, $\{[\text{MoO}_4\text{Cr}(\text{bispicn})]_4\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[33] e $\{[\text{WO}_4\text{Cr}(\text{cyclam})]_4\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,^[34] com $\text{bispicn} = N,N\text{-bis}(2\text{-bipiridilmetil})\text{-1,3-propanediamina}$ e $\text{cyclam} = 1,4,8,11\text{-tetraazaciclotetradecano}$ (Figura 2.11).

No composto **4** o centro gravidade de cada complexo octamérico do tipo moinho, $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$, está localizado no eixo de rotação 4_1 do grupo espacial $I4_1/a$. Assim, apenas $\frac{1}{4}$ de cada complexo pertence à unidade assimétrica. Mo1 e Mo3 compõem o centro metálico dos cubanos $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$, e os átomos O2 e O9 estabelecem pontes do tipo μ^3 entre os átomos de Mo. No cubano as distâncias internas entre átomos $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ variam entre 3,1233(8) e 3,4342(8) Å (ambos os valores são pertencentes ao complexo representado na Figura 2.9), e estão de acordo com os valores publicados para os compostos semelhantes. Tal como se esperava, os átomos de Mo1 e Mo3 apresentam uma geometria de coordenação octaédrica, $\{\text{MoO}_6\}$, bastante distorcida, com as ligações $\text{Mo}\cdots\text{O}$ distribuídas por três famílias distintas: 1) as interações $\text{Mo}=\text{O}$ com comprimentos de ligação que variam entre 1,695(6) a 1,778(5) Å; 2) as interações $\text{Mo}-\text{O}_p$ situam-se na gama de valores 1,898(5)-1,960(6) Å (O_p = átomo de oxigénio em dupla ou tripla ponte e em posição *cis* relativamente a ambos os $\text{Mo}=\text{O}$), e 3) $\text{Mo}-\text{O}_c$ interações na gama 2,147(5)-2,329(6) Å (O_c = átomo de oxigénio em ponte tripla e em posição *trans* relativamente a $\text{Mo}=\text{O}$). A distribuição dos comprimentos de ligação registados para a família $\text{Mo}=\text{O}$ surge das pontes com os centros metálicos periféricos Mo2 e Mo4. Estas enfraquecem as interações $\text{Mo1}=\text{O4}$ e $\text{Mo3}=\text{O8}$ resultando num aumento do comprimentos de ligação. Os ângulos octaédricos, $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$, *cis* e *trans*, correspondentes a Mo1 e Mo3 encontram-se, respectivamente, nas gamas 72,4(2)-105,1(3)° e 153,0(2)-170,4(3)° (ver Tabela 3 do Apêndice) confirmando assim a natureza distorcida do poliedro de coordenação.

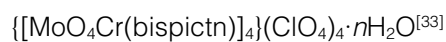
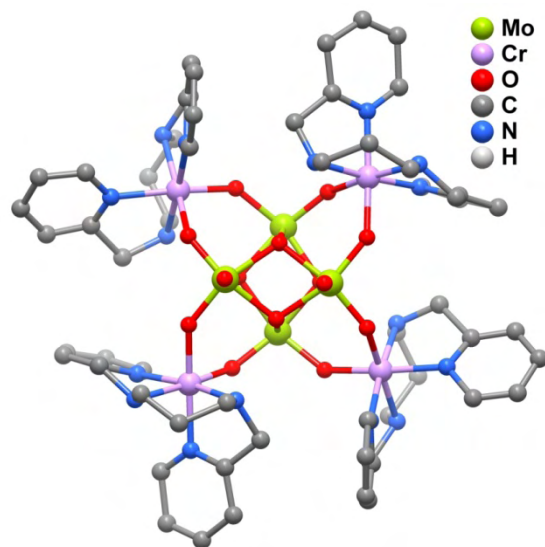
(a)



(b)



(c)



(d)

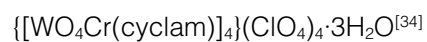
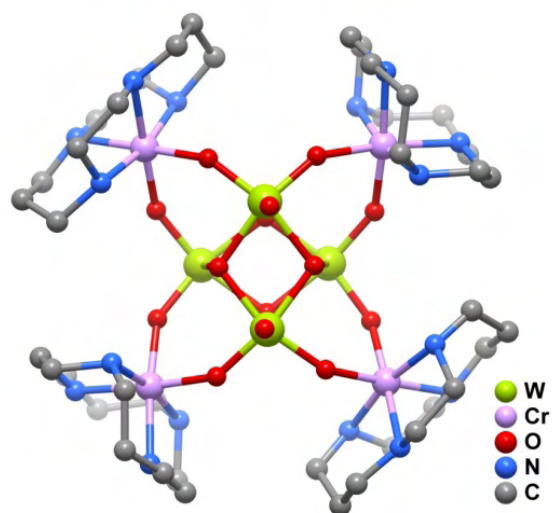


Figura 2.11: Exemplos de complexos organometálicos estruturalmente semelhantes ao composto **4**. Estruturas reproduzidas a partir dos ficheiros CIF depositados na CSD.

Mo2 e Mo4 constituem as entidades periféricas $[\text{MoO}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]^{2+}$, coordenando-se aos 4 cantos do cubano, núcleo central $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$ (ver Figura 2.9 e 2.10). O poliedro de coordenação destes centros metálicos é composto por dois grupos terminais oxo $[\text{Mo}=\text{O} = 1,690(8)\text{-}1,723(6)\text{\AA}]$, dois átomos de oxigénio que estabelecem as pontes ao cubano central $[\text{Mo}-\text{O} = 1,837(6)\text{-}1,840(6) \text{ e } 2,163(6)\text{-}2,175(6) \text{\AA}]$, e dois átomos de azoto pertencentes ao ligando quelante di-*t*-Bu-bipy $[\text{Mo}-\text{N} = 2,239(7)\text{-}2,322(10) \text{\AA}]$, com uma geometria parecida com a de um octaedro distorcido, $\{\text{MoN}_2\text{O}_4\}$. Tal como se observa para outros centros metálicos, os ângulos octaédricos internos O–Mo–O, *cis* $[69,9(3)\text{-}108,7(3)^\circ]$ e *trans* $[154,9(3)\text{-}159,3(3)^\circ]$ revelam a existência de um poliedro distorcido (ver Apêndice VI). Os poliedros de Mo2 e Mo4 parecem ser menos distorcidos do que os de Mo1 e Mo3: para os primeiros, a amplitude dos ângulos octaédricos *trans* (Δ) é de $4,2^\circ$ que contrasta com o valor de $17,4^\circ$ para os últimos. As distâncias Mo...Mo entre os átomos de Mo^{VI} centrais (cubano) e os periféricos são $6,1770(8) \text{\AA}$ (Figura 2.9) e $6,2332(12) \text{\AA}$ (Figura 2.10), respectivamente.

Os dois complexos octaméricos do tipo moinho $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ presentes em **4** podem ser vistos como isómeros conformacionais. De facto, tal como foi descrito nos parágrafos anteriores, as ligações entre as entidades químicas que formam os complexos são muito similares com algumas características geométricas distintas. Na Figura 2.12 é apresentada a sobreposição entre os dois complexos octaméricos presentes na estrutura cristalina. Apesar das geometrias do cubano central $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$ serem praticamente idênticas, a localização e a inclinação relativas das unidades $[\text{MoO}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]^{2+}$ periféricas são diferentes nos dois complexos. Por exemplo, os ângulos envolvendo O4 e O10 para os pares Mo1/Mo2 e Mo3/Mo4 são $140,9(3)^\circ$ e $149,4(3)^\circ$, respectivamente (ver Figura 2.9 e 2.10). Outra diferença está relacionada com o ângulo de $39,7^\circ$ compreendido entre os planos médios contendo as unidades aromáticas *N,N'*-queladas aos centros metálicos. Para cada unidade di-*t*-Bu-bipy cristalograficamente independente os ângulos diedros entre os anéis piridínicos substituídos também diferem. Enquanto que para o octâmero Mo1/Mo2 este é de ca. $14,0^\circ$, na outra unidade os anéis são quase co-planares com o ângulo análogo sendo de apenas ca. $4,5^\circ$. Esta propriedade estrutural, que parece estar na génese da presença dos dois isómeros octaméricos, pode ser compreendida tendo em consideração as interações entre complexos vizinhos.

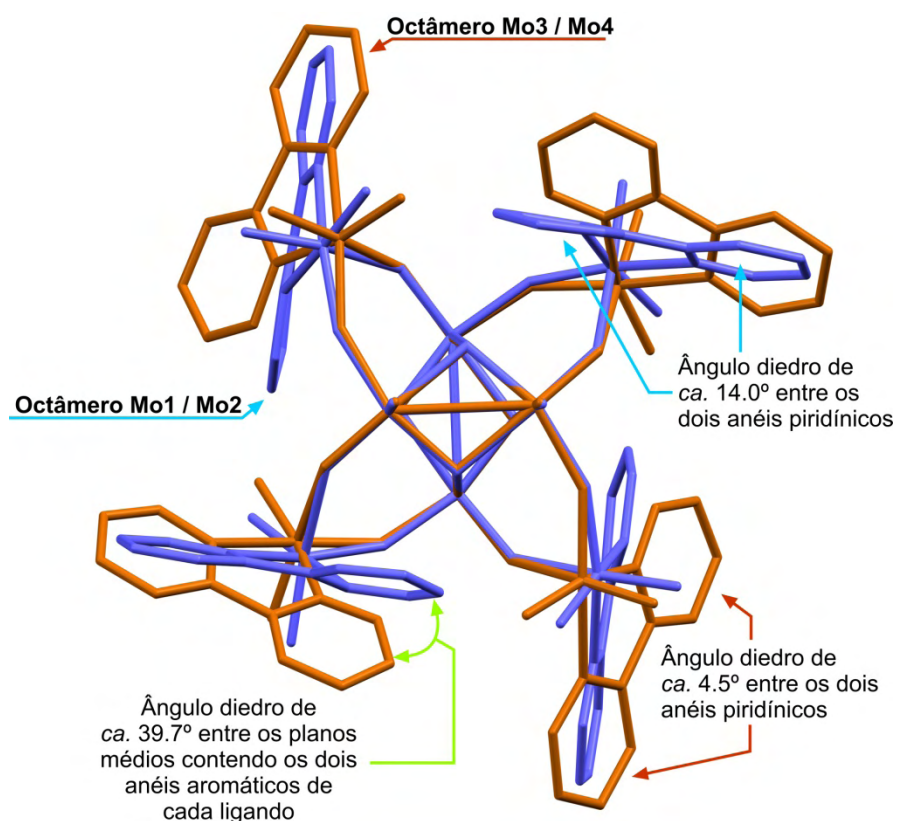


Figura 2.12: Sobreposição estrutural das duas unidades cristalograficamente independentes $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ existentes no composto **4**. Para simplificação, tanto os átomos de hidrogênio como os grupos substituintes, *t*-Bu, ligados aos anéis aromáticos foram omitidos. O critério utilizado para criar a esta imagem foi colocar os centros metálicos, que compõem o cubano $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$ com um valor raiz quadrada média final igual a 0.019. A representação esquemática foi criada recorrendo ao programa Mercury.^[35]

Como representado na Figura 2.13, a ancoragem entre complexos vizinhos é promovida por interações π - π fracas envolvendo os ligandos di-*t*-Bu-bipy. Por causa das geometrias intrínsecas dos complexos e da presença dos substituintes volumosos *t*-butilo, pode-se assumir que a eficácia destas interações π - π é consideravelmente

diminuída. As distorções representadas na Figura 2.12 parecem, por isso, ser uma forma cristalográfica de promover tais interações.

O empacotamento cristalino das duas unidades cristalograficamente independentes origina uma estrutura com canais largos paralelos a várias direcções da célula unitária, sendo que os mais proeminentes são paralelos ao eixo *c* (Figura 2.14). Moléculas de diclorometano (solvente) encontram-se localizadas no seu interior.

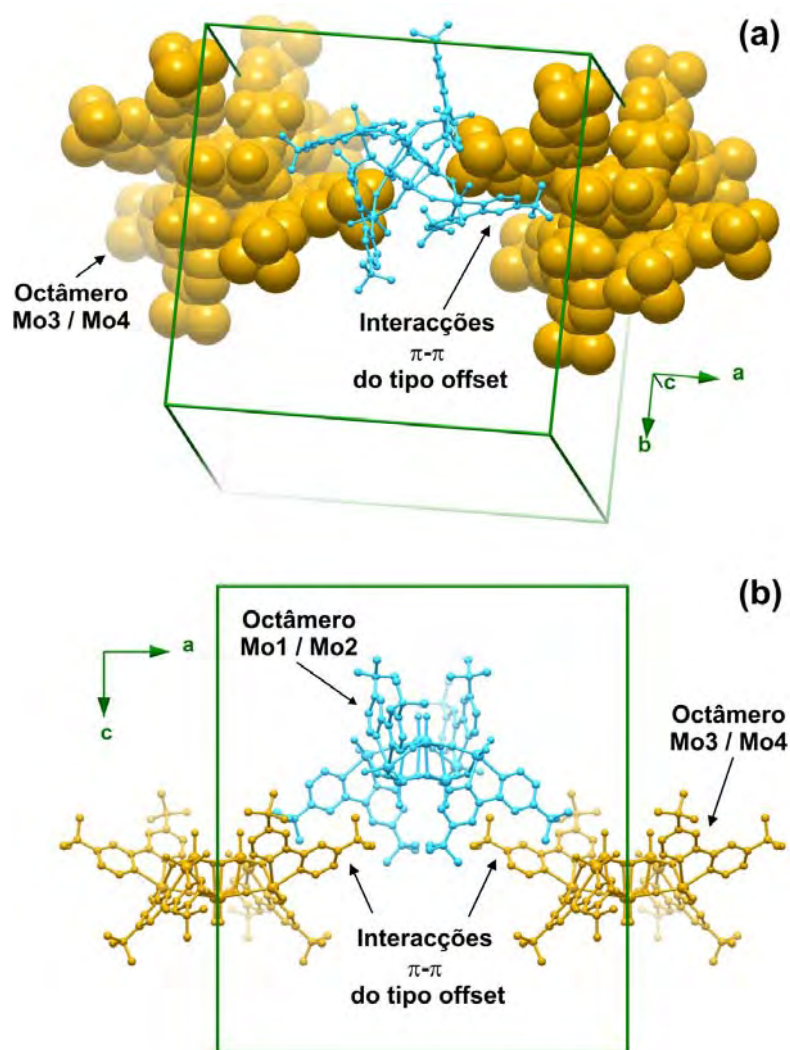


Figura 2.13: Representação esquemática do conjunto de interações do tipo π - π entre as unidades $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$ no composto **4**.

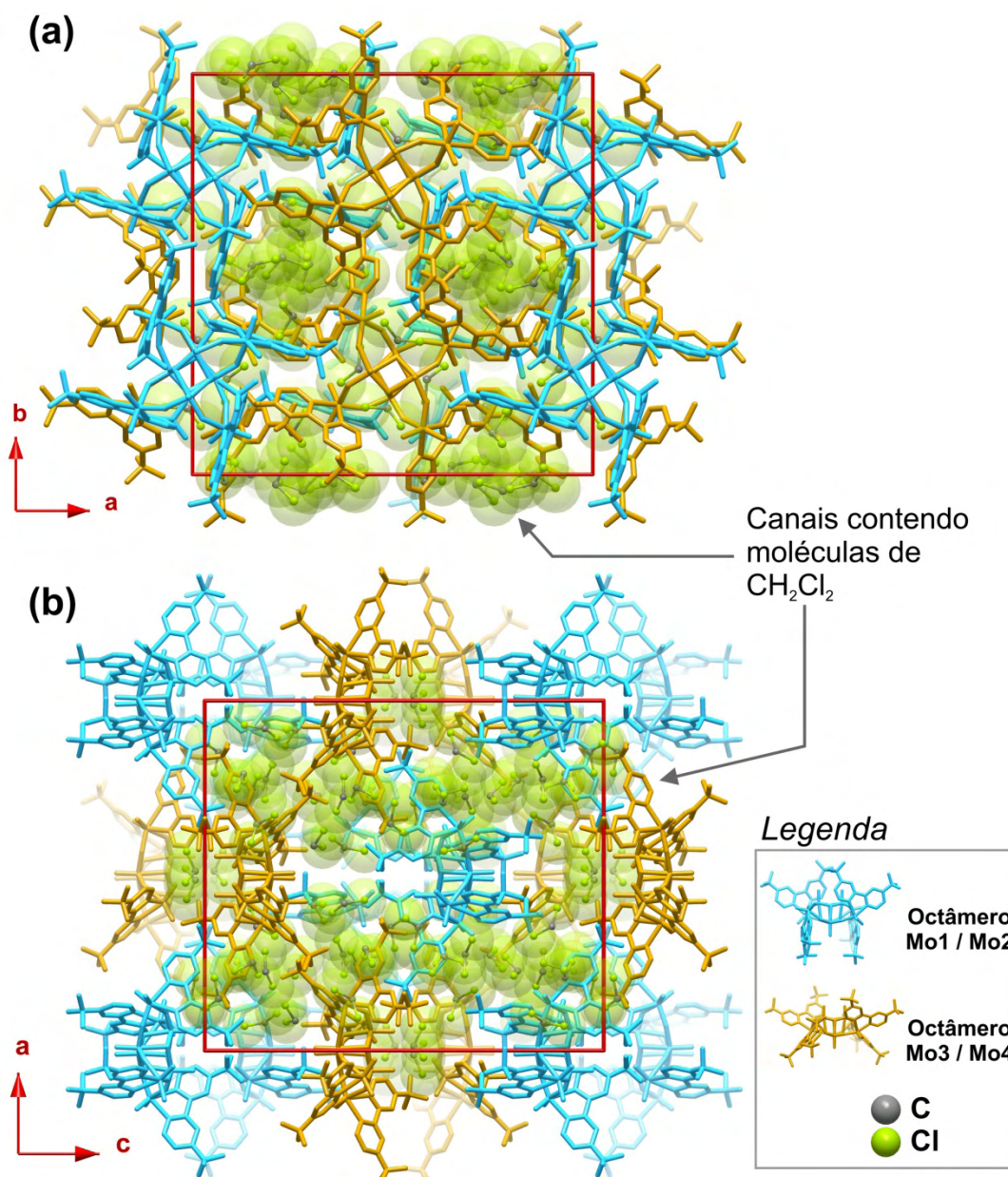


Figura 2.14: Empacotamento cristalino do composto $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4] \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**) visto em perspectiva ao longo das direcções a) [001] e b) [010] da célula unitária. Para simplificação os dois octâmeros cristalograficamente independentes, $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$, foram representados com duas cores distintas e os átomos de hidrogénio foram omitidos. A localização das moléculas de solvente, CH_2Cl_2 , foi enfatizada (esferas com raio de Van der Waals) de forma a salientar a sua localização dentro dos canais formados pelo empacotamento das unidades octaméricas.

2.3. DESEMPENHO CATALÍTICO DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS

2.3.1. Utilização do banho de óleo (BO) na epoxidação do cicloocteno

O desempenho catalítico dos complexos de **1** - **4** (Página 23) foi estudado na reacção em fase líquida de epoxidação de olefinas, nomeadamente do cicloocteno (Cy8). A reacção ocorreu na presença do oxidante forte hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP, 5-6 M em decano), do co-solvente 1,2-dicloroetano e com aquecimento a 55 °C através da utilização de um BO. Nos testes realizados o epóxido foi o único produto da reacção. Quando se utilizou os complexos tetracarbonílicos **1** e **2** como pré-catalisadores na reacção com o Cy8, a reacção foi relativamente mais lenta para **1**. (Figura 2.15 e 2.16). As conversões às 6/24 horas para **1** foram de 17/46% e para **2** de 52/82%, respectivamente. Nas condições reaccionais utilizadas, **2** é completamente solúvel enquanto **1** é comparativamente menos solúvel. A diferença de solubilidades dos complexos deve-se à presença, em **2**, dos grupos substituintes *t*-butilo ligados aos anéis piridínicos.^[36]

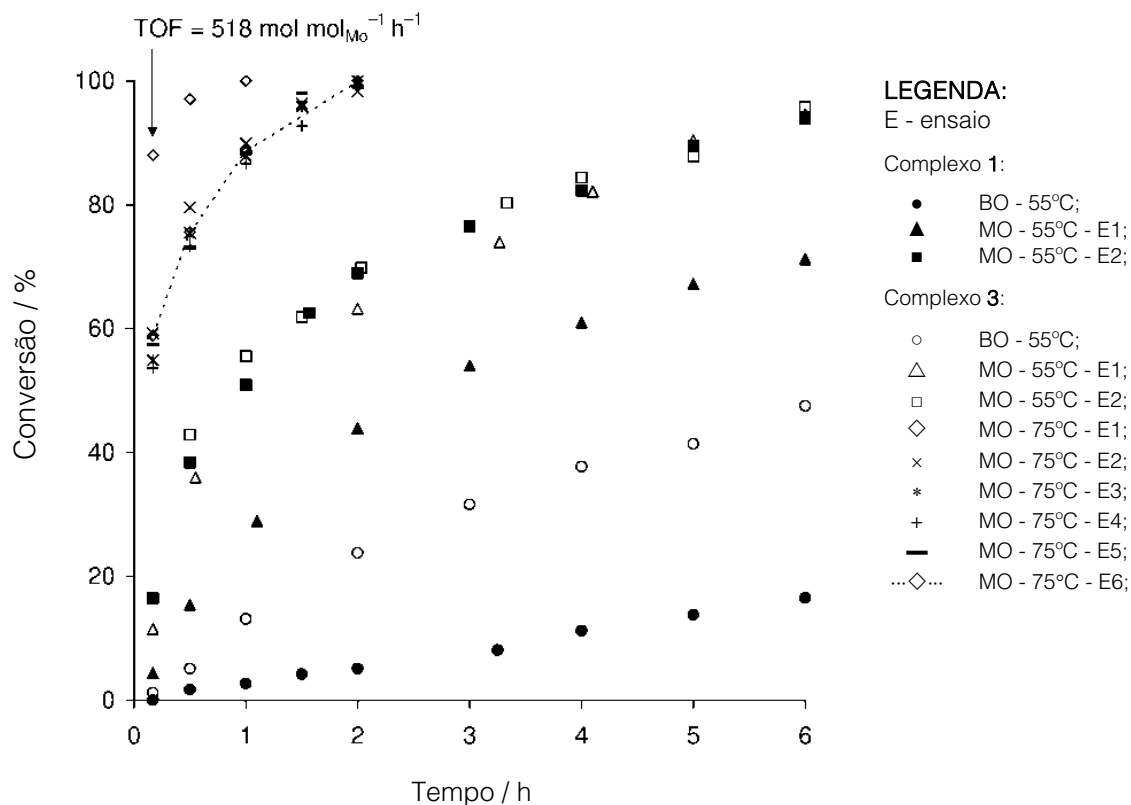


Figura 2.15: Conversão do Cy8 em epóxido em função do tempo. Complexos utilizados **1** e **3**.

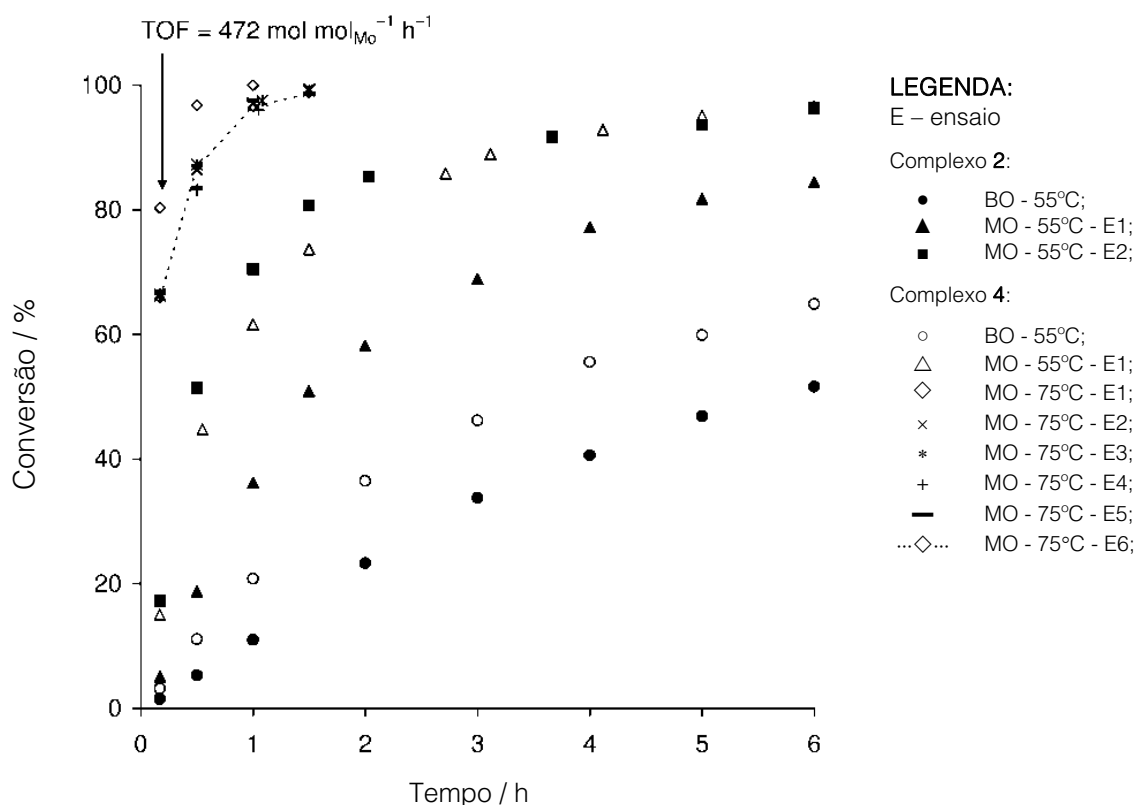


Figura 2.16: Conversão (%) do Cy8 em epóxido em função do tempo (horas).
Complexos utilizados 2 e 4.

Na tentativa de avaliar a contribuição catalítica da fracção de *cis*-[Mo(CO)₄(bipy)] (**1**) que solubiliza, 1 hora após o início da reacção (a 55°) a solução foi filtrada através de uma membrana Whatman 0,2 µm PVDF W/GMF e posteriormente colocada a reagir durante 3 horas. Neste intervalo de tempo a conversão de Cy8 foi cerca de 11% antes da filtração e 5% após a filtração, sugerindo que a reacção catalítica é parcialmente homogénea. Assim sendo, as diferentes solubilidades dos compostos podem contribuir parcialmente para as diferenças observadas nos tempos de reacção. Por outro lado, isto poderá também estar relacionado com a natureza da espécie oxidante que resulta da reacção do complexo inicial, **1** ou **2**, na presença de um oxidante forte.

Paralelamente ao observado para **1** e **2**, **3** é aparentemente insolúvel e **4** é completamente solúvel no meio reaccional. Tal como o descrito para **1**, efectuou-se para **3** uma filtração após 1 hora de reacção. Verificou-se que no intervalo de 1-5 horas a conversão do Cy8 foi (sem filtração) ca. 28% e após a filtração ca. 11%, valores que indicam que a reacção é parcialmente homogénea. Um resultado semelhante foi obtido

quando em vez de uma filtração a solução foi separada da mistura reaccional por centrifugação a 14000 rpm durante 10 min. A natureza da espécie de Mo dissolvida é ainda desconhecida mas presume-se que seja um complexo monomérico ou oligomérico derivado das cadeias unidimensionais presentes em **3**. A actividade catalítica de **3** é comparável à tipicamente citada para os complexos monoméricos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})$ ($\text{L}=4,4'$ -dialquilo-2,2'-bipiridina), utilizados como catalisadores da mesma reacção e sob condições reaccionais semelhantes.^[37]

As conversões após 30 minutos de reacção foram superiores para os complexos **3** e **4** do que para os respectivos precursores **1** e **2** (Figura 2.15 e 2.16).

Com o intuito de conhecer a natureza da espécie metálica presente no meio reaccional no caso de **1** e **3**, após 24 horas de reacção os sólidos foram separados das misturas reaccionais lavados com *n*-hexano, secos ao ar e à temperatura ambiente. As amostras obtidas foram designadas por **1**-cat e **3**-cat. O espectro de FT-IV, colectado utilizando o ATR, mostra que **1**-cat e **3**-cat são semelhantes, o que indica que **1** é oxidado *in situ* originando **3** (Figura 2.17).

De acordo com a literatura a reacção do TBHP com os complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})$ onde L é um ligando aromático *N*-heterocíclico, tal como a 2,2'-bipiridina ou a 2,2'-bipirimidina, leva à formação de η^1 -alquilperoxo complexos^[37-39] de Mo^{VI} com o subsequente ataque da olefina à ligação Mo–O (átomo de oxigénio pertencente ao grupo peroxo) e a transferência do átomo de oxigénio para a olefina. Da reacção forma-se o epóxido e álcool *t*-butílico como produto secundário. Aquando da reacção de epoxidação na presença de **1** e **2** prevê-se que estes sejam oxidados *in situ* através de mecanismos de descarboxilação oxidativa com formação das espécies activas, os oxo-complexos de molibdénio. Este aspecto pode parcialmente explicar a rapidez da reacção no caso de **3** e **4** (semelhantes a **1**-cat e **2**-cat, respectivamente) e relativamente a **1** e **2**. É importante salientar que no meio reaccional o número de moles de molibdénio foi constante e os compostos **3** e **4** podem apresentar diferentes actividades catalíticas, intrínsecas ao metal.

Na presença de **1** e **2** a reacção do Cy8 com TBHP a 30 °C foi lenta, tendo tido às 24 horas conversões de: 6% e 9%, respectivamente. Quando se substituiu o TBHP por H_2O_2 a conversão após 24 horas de reacção do Cy8 (a 55 °C) na presença de **4** foi igual a 6%.

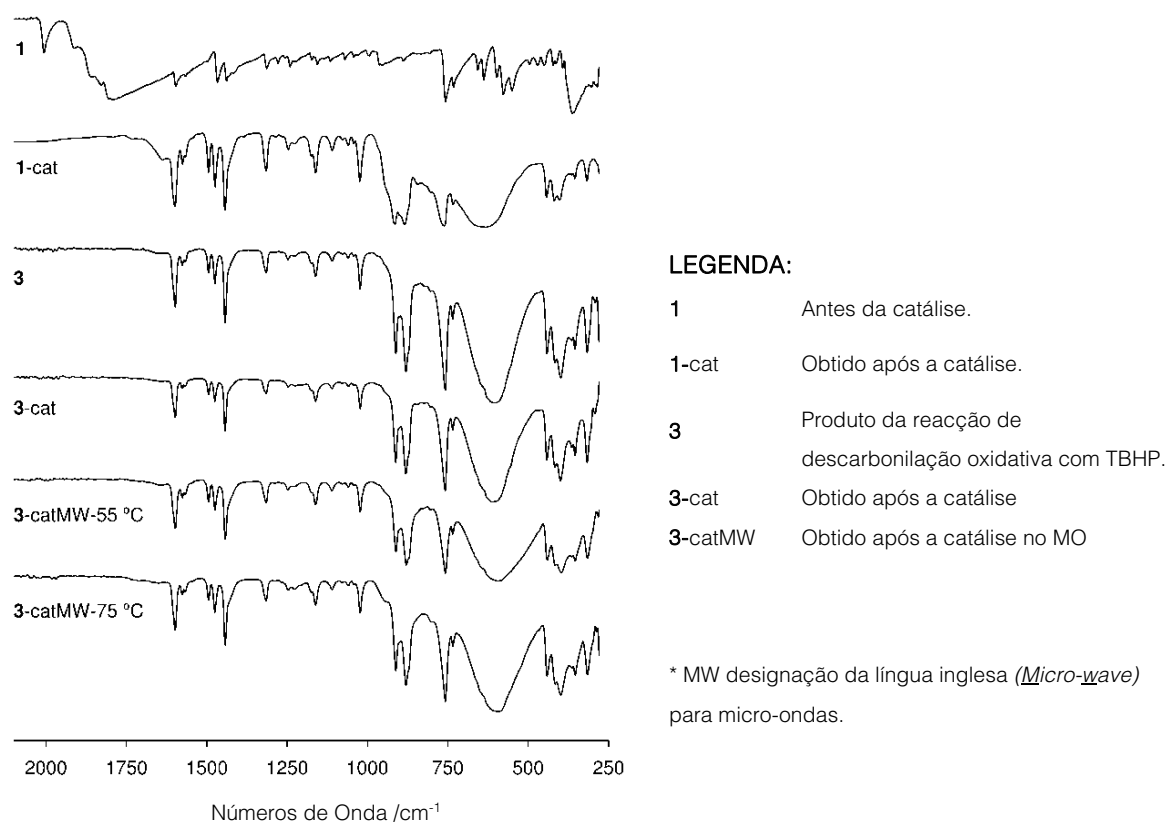


Figura 2.17: Espectro de ATR-FT-IV dos compostos **1** e **3** antes e depois da reacção de epoxidação catalítica realizada recorrendo à utilização dos dois métodos de aquecimento, BO e MO. Para MO efectuaram-se estudos às temperaturas de 55 ou 75°C.

2.3.2. Utilização do micro-ondas (MO) na epoxidação do cicloocteno

Verificou-se que para todos os complexos há um aumento significativo da velocidade de reacção quando se utiliza o MO em vez do convencional método BO. Para a temperatura de 55°C, e após 6 horas de reacção, as conversões (BO/MO) foram

para **1**, **2**, **3** e **4**, respectivamente, iguais a 17% / 71%, 52% / 84%, 48% / 95% e 65% / 97% (Figura 2.15 e 2.16). A diferença observada na velocidade da reacção poderá ser atribuída ao rápido aquecimento que se tem aquando da utilização do MO.

Também um segundo ciclo foi realizado para **1** e **2** (Figura 2.15 e 2.16), verificando-se que todos os complexos apresentam, comparativamente com os primeiros ciclos, tempos de reacção mais rápidos sendo, inclusive, as curvas cinéticas dos segundos ciclos para **1** e **2** grosseiramente coincidentes com as observadas no primeiro ciclo para os ensaios de **3** e **4**, respectivamente. Estes resultados são consistentes com os acima discutidos relativamente à reacção de oxidação *in situ* de **1** em **3**.

Um segundo ciclo de 6 horas (recarregamento do micro-reactor com oxidante e olefina em quantidades iguais às utilizadas na primeira reacção) foi efectuado para **3** utilizando o método de MO. As curvas cinéticas obtidas para cada reacção foram aproximadamente coincidentes, formando-se após 6 horas de reacção perto de 96% de epóxido (Figura 2.15). Sob as condições reaccionais utilizadas, o composto **3** é, de facto, o mais estável.

Para este método a frequência de repetição (ou *TurnOver Frequency- TOF*) calculada a cada 10 minutos foi, respectivamente, de **1** - **4**, 26, 30, 68 e 88 mol mol_{complexo}⁻¹h⁻¹.

Tal como descrito anteriormente para o BO e **3**, separou-se o sólido do meio reaccional (MO) e designou-se o composto por **3**-catMO. O espectro de ATR-FT-IV dos compostos **3**-cat e **3**-catMW são semelhantes (incluindo, inclusive, o espectro do composto **3**, ver Figura 2.17). Isto sugere que a alteração do método de aquecimento não afecta a natureza da espécie metálica.

Ainda relativamente às reacções de epoxidação de Cy8 na presença dos diferentes catalisadores observou-se que com o aumento da temperatura da reacção (de 55 para 75°C) e utilizando o método MO houve também um aumento do valor TOF correspondente aos complexos **3** (de 68 para 518 mol mol_{complexo}⁻¹h⁻¹), **4** (de 88 para 472 mol mol_{complexo}⁻¹h⁻¹) tendo, posteriormente após 1 hora de reacção, sido alcançada a conversão de 100% em ambos os casos. O espectro de FT-IV do sólido recuperado da reacção realizada na presença de **3**-catMO (a 75 °C) é semelhante ao de **3**, indicando que o composto é estável à temperatura estudada (Figura 2.17).

Foram realizados seis ciclos consecutivos para os complexos **3** e **4** utilizando o método do micro-ondas e a temperatura de 75 °C. Para cada complexo, a velocidade de reacção decresce ligeiramente do primeiro para o segundo ciclo, mas mantém-se constante nos restantes ciclos (Figura 2.15e 2.16). Estes resultados indicam que a actividade catalítica destes complexos pode ser consideravelmente melhorada através da utilização do MO e do aumento da temperatura de reacção, isto sem que a estabilidade do catalisador seja afectada.

2.4. OBSERVAÇÕES FINAIS

Neste capítulo demonstrou-se que os complexos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L})]$ são facilmente obtidos, com bons rendimentos, através da reacção no aparelho micro-ondas do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com um ligando bidentado (L).

Verificou-se que os compostos tetracarbonílicos são bastante interessantes como precursores na síntese de oxo-compostos de molibdénio(VI) utilizados na catálise. O rumo da reacção de descarboxilação oxidativa com TBHP *in situ* dos compostos tetracarbonílicos é influenciado de forma significativa pela natureza do ligando. Quando se utilizou o ligando 2,2'-bipiridina obteve-se um material híbrido orgânico-inorgânico unidimensional, $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_\infty$ e aquando da utilização do ligando di-*t*-Bu-butyl obteve-se um material orgânico-inorgânico polinuclear $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-butyl})_4]$. No micro-ondas os resultados obtidos são uma melhoria drástica relativamente aqueles que se obtêm pelo método de preparação convencional, método hidrotérmico. A utilização do MO é um método novo e promissor para a aplicação deste tipo de compostos na catálise. O complexo $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-butyl})_4]$ (**4**), obtido a partir do $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**2**), é formado por dois isómeros do tipo moinho.

A generalidade dos oxo-complexos de molibdénio que contêm derivados do ligando bipiridina, por exemplo os complexos monoméricos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})]$, $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]$, são catalisadores bastante selectivos com actividades moderadas na epoxidação do *cis*-cicloocteno (olefina utilizada como substrato modelo). Contudo a actividade catalítica pode ser consideravelmente melhorada sem que seja afectada a estabilidade do catalisador e pela utilização do

aquecimento por MO a temperaturas de reacção superiores. É conhecido que complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})]$ ou $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu^2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{L})_n]$ com ligandos derivados da bipyridina não são a melhor opção, e melhores resultados catalíticos podem ser obtidos com outros ligandos bidentados, tais como 1,4-diazabutadienos ou pirazolilpiridinas substituídas. Em curso no nosso laboratório decorrem outros estudos com a utilização de outros complexos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L})]$ como precursores de catalisadores de oxo-complexos de molibdénio(VI).

REFERÊNCIAS

- [1] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2004**.
- [2] M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439-494.
- [3] Q. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 83-108.
- [4] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322-3338.
- [5] P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2443-2458.
- [6] C. Freund, M. Abrantes, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3718-3729.
- [7] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022-4047.
- [8] F. Hebrard, P. Kalck, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272-4282.
- [9] B. F. M. Kimmich, P. J. Fagan, E. Hauptman, W. J. Marshall, R. M. Bullock, *Organometallics* **2005**, *24*, 6220-6229.
- [10] J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.
- [11] M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organometallics* **2003**, *22*, 2112-2117.
- [12] J. Zhao, A. M. Santos, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *22*, 265-271.
- [13] A. A. Valente, J. D. Seixas, I. S. Gonçalves, M. Abrantes, M. Pillinger, C. C. Romão, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 127-130.
- [14] A. Capapé, A. Raith, F. E. Kühn, *Adv. Synth. Catal* **2009**, *352*, 66-70.
- [15] A. Al-Ajlouni, D. Veljanovski, A. Capapé, J. Zhao, E. Herdtweck, M. J. Calhorda, F. E. Kühn, *Organometallics* **2009**, *28*, 639-645.
- [16] M. Abrantes, F. A. A. Paz, C. C. L. Pereira, S. Gago, A. E. Rodrigues, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1826-1833.
- [17] D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1354-1359.
- [18] Ž. Petrovski, S. S. Braga, S. S. Rodrigues, C. C. L. Pereira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. Freire, C. C. Romão, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 347-354.
- [19] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2680-2682.
- [20] P. Braunstein, J.-p. Taquet, O. Siri, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5922-5925.
- [21] B. Nicholls, M. C. J. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551-555.
- [22] M. Ardon, P. D. Hayes, G. J. Hogarth, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 1249-1251.

- [23] M. Ardon, G. Hogarth, D. T. W. Oscroft, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2429-2435.
- [24] S. L. VanAtta, B. A. Duclos, D. B. Green, *Organometallics* **2000**, 19, 2397-2399.
- [25] A. C. Coelho, F. A. A. Paz, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Molecules* **2006**, 11, 940-942.
- [26] S. S. Braga, A. C. Coelho, I. S. Gonçalves, F. A. A. Paz, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, E63, m780-m782.
- [27] P. J. Zapf, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2019-2024.
- [28] J. Twu, T.-H. Fang, Y.-Y. Hsu, G.-J. Wang, C.-W. Tang, K.-H. Chen, K.-H. Lii, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2181-2184.
- [29] K. Nishikawa, K. Kido, J. Yoshida, T. Nishioka, I. Kinoshita, B. K. Breedlove, Y. Hayashi, A. Uehara, K. Isobe, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 446-448.
- [30] G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, M. Henry, G. Laurency, R. Roulet, *Polyhedron* **1998**, 17, 2817-2827.
- [31] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380-388.
- [32] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 407-422.
- [33] J. Glerup, A. Hazell, K. Michelsen, H. Weihe, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 1025-1031.
- [34] J. Glerup, A. Hazell, K. Michelsen, H. Weihe, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 618-627.
- [35] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 389-397.
- [36] T. Daniel, N. Suzuki, K. Tanaka, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505, 109-117.
- [37] A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, M. Pillinger, A. M. Santos, J. Zhao, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716-1723.
- [38] F. E. Kühn, M. Groarke, E. Beneze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370-2383.
- [39] A. Al-Ajlouni, A. Günyar, M.-D. Zhou, P. N. W. Baxter, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1019-1026.

Síntese assistida por micro-ondas e estrutura cristalina do
 $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$

CAPÍTULO 3

RESUMO

O complexo oxo(*díperoxo*) com 4,4'-di-*t*-butil-2,2'-bipiridina, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**), foi isolado a partir da reacção de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ com água. A reacção decorreu no micro-ondas a 120°C durante 4 horas. A estrutura do oxo(*díperoxo*) complexo foi determinada através de difracção de raios-X de mono-cristal verificando-se que o centro de Mo^{VI} apresenta o número de coordenação 7 e uma geometria de coordenação que fortemente se assemelha com uma bipirâmide distorcida.

Complexos individuais $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**) encontram-se intercalados ao longo da direcção [010] formando uma coluna. A estrutura cristalina é formada por um empacotamento compacto de arranjos colunares, sendo que as interacções entre colunas vizinhas, dada a necessidade de preencher efectivamente o espaço disponível, são essencialmente do tipo van der Waals.

CAPÍTULO 3	PÁG
3.1. INTRODUÇÃO	48
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
3.2.1. Síntese e caracterização espectrocópica.....	49
3.2.2. Estrutura de raios-X de mono-cristal	52
3.3. OBSERVAÇÕES FINAIS.....	58
REFERÊNCIAS	58

3.1. INTRODUÇÃO

Os peroxo complexos de metais de transição com valência elevada são utilizados como catalisadores ou reagentes estequiométricos na oxidação de substratos orgânicos e inorgânicos.^[1-7] Em particular, os complexos oxo(*d*-peróxido) de molibdénio contendo ligandos bidentados são conhecidos como sendo catalisadores úteis na epoxidação de olefinas.^[7-9] A família de ligandos do tipo *N,N'*-quelato, inclui a 2,2'-bipiridina,^[10] bipiridinas sulfonadas,^[11, 12] substituintes pirosilpiridínicos,^[8, 9, 13-16] oxazolinilpiridinas,^[17] e benzimidazolilpiridinas.^[18] A preparação típica destes complexos envolve o tratamento do ligando orgânico com MoO₃ dissolvido em H₂O₂ (30%).

Recentemente surgiu o interesse pela síntese de compostos metalo-orgânicos a partir das sínteses assistidas por micro-ondas.^[19] Na preparação dos complexos metálicos do tipo [M(CO)₄(L)_n] (M = Cr, Mo, W) quando comparado o método de síntese assistida por micro-ondas com os métodos tradicionais (por exemplo, o aquecimento através de um banho de óleo^[20-22]) verificou-se que os tempos de reacção podem ser reduzidos e os rendimentos melhorados. Apesar dos resultados promissores, a utilização do micro-ondas para a síntese acelerada de compostos metalo-orgânicos tem sido pouco explorada, especialmente quando se tem em consideração a utilização generalizada do método na síntese orgânica.^[23]

No decorrer dos presente estudo, cujo objectivo primordial era obter um material polimérico híbrido orgânico-inorgânico, isolou-se inesperadamente o produto secundário [MoO(O₂)₂(di-*t*-Bu-bipy)] (**5**). O composto foi obtido a partir da reacção, assistida por micro-ondas do composto [MoO₂Cl₂(di-*t*-Bu-bipy)] com água destilada.

A partir das pesquisas efectuadas verificou-se que esta é a primeira descrição referente ao isolamento de um complexo deste tipo na presença de ar e na ausência de um oxidante (tal como H_2O_2 ou hidroperóxidos de *t*-butilo). Apresentar-se-á neste capítulo a discussão detalhada dos resultados obtidos.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Síntese e caracterização espectroscópica

O oxo(*diperoxo*) complexo de Mo^{VI} foi preparado através da reacção no micro-ondas de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ com água (utilizando o método dinâmico a 120°C durante 4 horas). Da reacção obteve-se uma suspensão constituída por um sólido branco e uma solução rosa. Depois da separação do sólido branco adicionou-se acetona à solução filtrada e, após difusão lenta de éter dietílico para a solução rosa, obtiveram-se agulhas amarelas do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**).

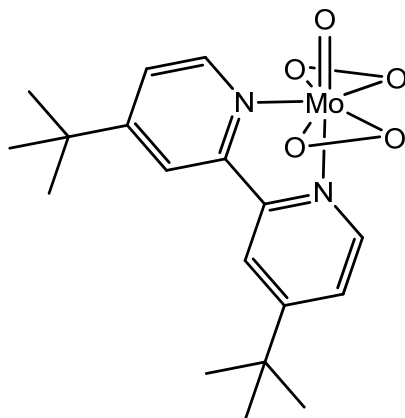


Figura 3.1: Formula estrutural do complexo oxo(*diperoxo*), $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**)

O composto obtido foi caracterizado por espectroscopia de FT-IV e Raman, e ainda por RMN ^1H . O espectro de infravermelho de **5** apresenta duas bandas de absorção características dos ligandos oxo ($\text{Mo}=\text{O}$) a 939 cm^{-1} , e dos peroxo ($\text{O}-\text{O}$) a 860 cm^{-1} e a 870 cm^{-1} um ombro fraco. O espectro apresenta ainda, com intensidade

média a 1614 cm^{-1} , uma banda característica da ligação C=N. A última banda permite verificar que houve coordenação bi-dentada do ligando di-*t*-Bu-bipy ao centro Mo^{VI} [24].

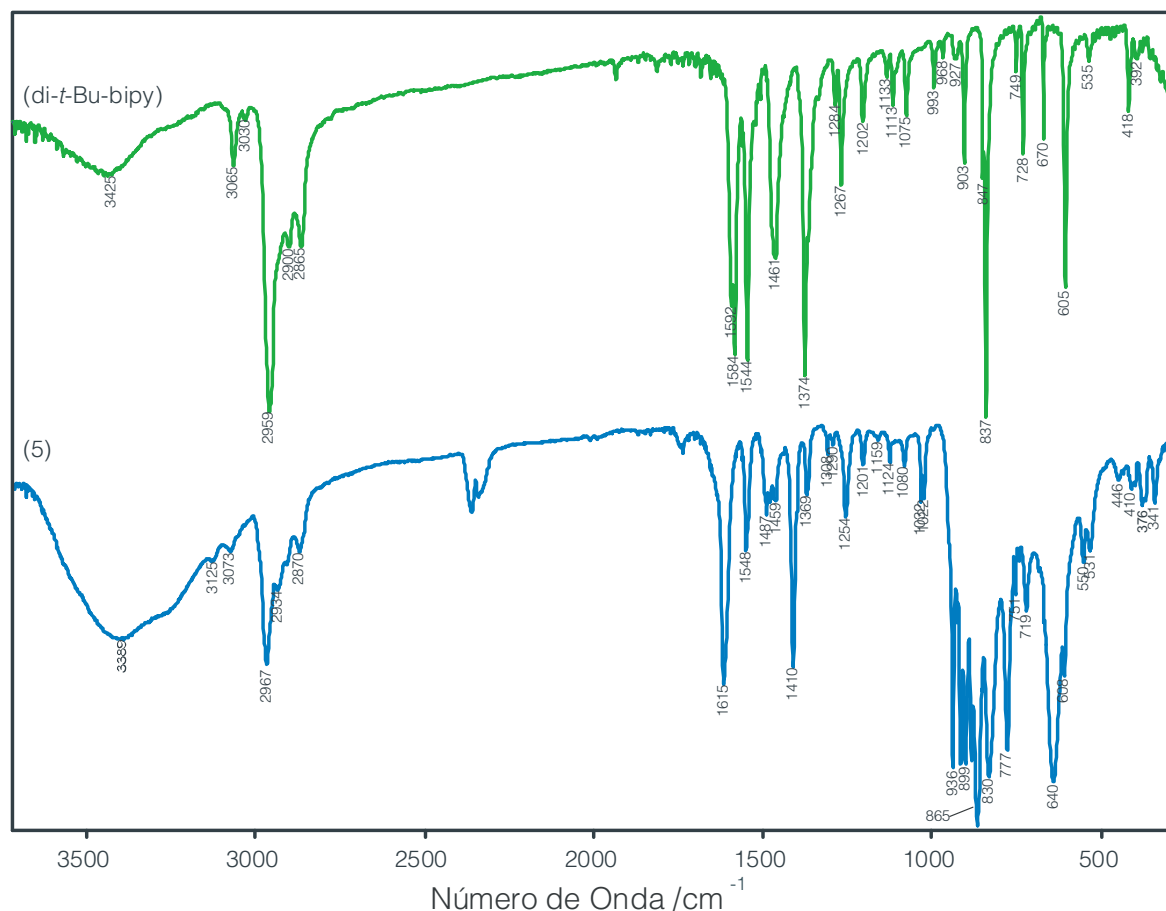
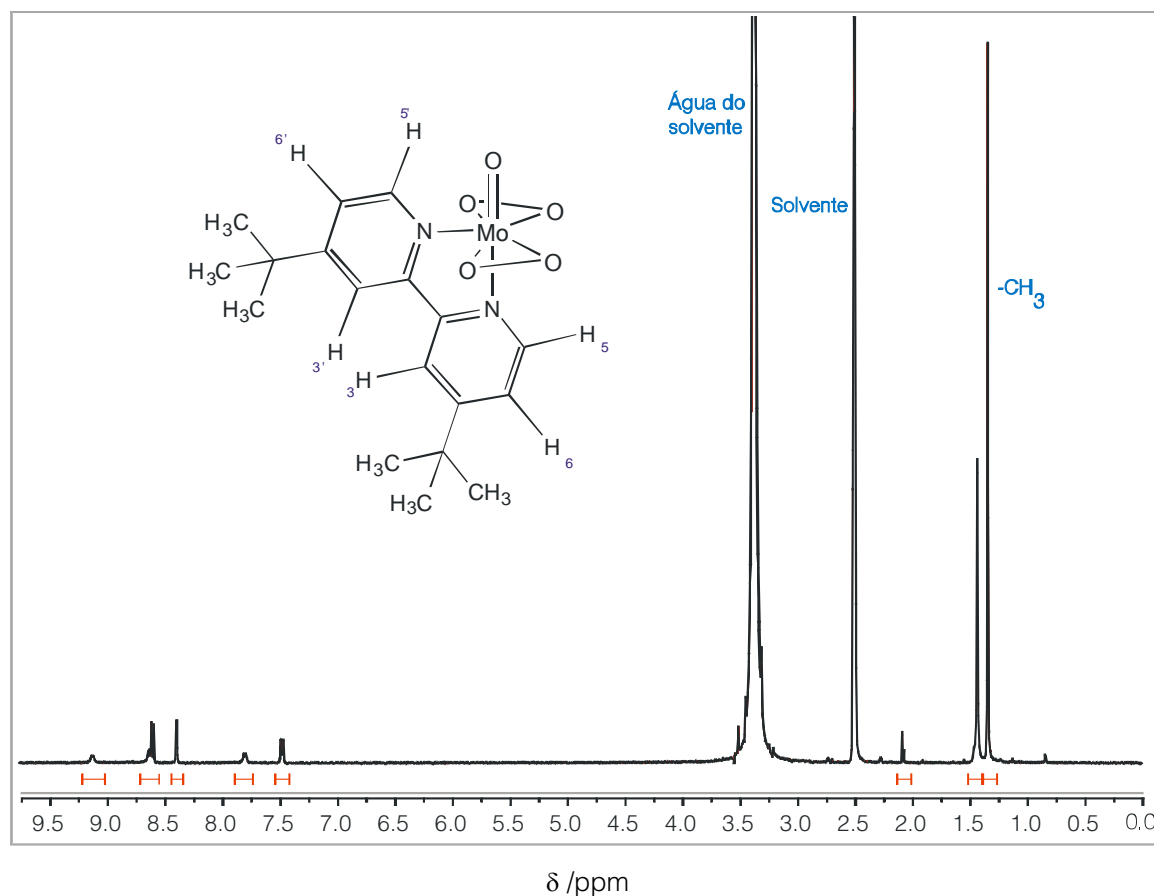


Figura 3.2: Espectros de infravermelho do ligando livre (di-*t*-Bu-bipy) e do complexo coordenado $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (5).

Para comparação recolheu-se também o espectro de Raman do composto $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (5). Neste as bandas observadas a 874, 939 e 1610 cm^{-1} foram concordantes com as do infravermelho. Verificou-se ainda que em (5) os modos de vibração $\nu(\text{M}(\text{O}_2)_2)$ localizam-se entre 500 e 660 cm^{-1} , tal como observado para complexos semelhantes.[9, 15, 25]. O espectro de Raman mostra ainda uma banda de absorção intensa a 533 cm^{-1} , uma banda de intensidade média a 589 cm^{-1} e uma banda fraca a 658 cm^{-1} . As bandas análogas no espectro de infravermelho, surgem com elevada intensidade a 530, 588 e 657 cm^{-1} .

O espectro de RMN de ^1H do complexo **5** mostra um conjunto de sinais: 9,13 ($\text{H}^{6,6'}$); 8,64 ($\text{H}^{3,3'}$); 7,81 ($\text{H}^{5,5'}$) e 1,44 (CH_3) ppm. Estes correspondem ao ligando di-*t*-Bu-bipy coordenado. Quando comparamos o espectro do ligando livre (duplete a 8,61 e 8,40 ppm, duplo-duplete a 7,49 ppm, e singuleto a 1,35 ppm) verificamos que o conjunto de sinais do complexo **5** estão deslocados para campos mais baixos e as ressonâncias estão menos definidas (de tal forma que os sinais $\text{H}^{3,3'}$ e $\text{H}^{5,5'}$ aparecem como singuleto e duplete, respectivamente). A separação dos sinais deve-se ao acoplamento entre os dois hidrogénios num anel piridínico. Tendo em consideração a descrição da estrutura molecular para o composto **5** (Figura 3.4), o aparente alargamento das linhas no espectro de RMN de ^1H está provavelmente relacionado com o facto dos dois grupos peroxo e o oxo estarem, respectivamente, direccionados para dois anéis distintos tornando os prótons de cada anel ligeiramente não equivalentes.

a)



(continua)

b)

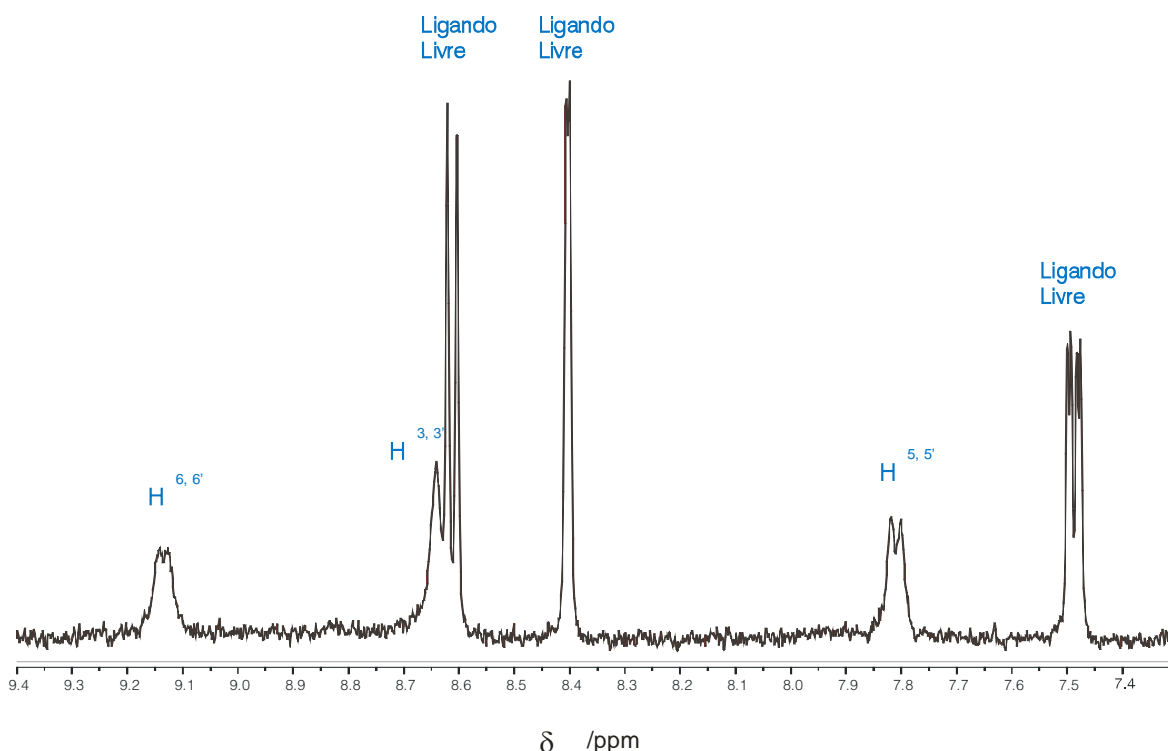
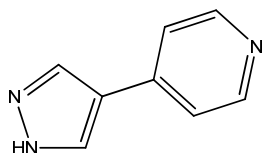


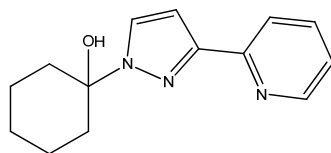
Figura 3.3: Espectro de RMN de ^1H **b)** do oxo(*d*iperoxo) complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**) e ampliação **b)** no intervalo de desvios químicos, 9,4 e 7,4 ppm, do espectro.

3.2.2. Estrutura de raios-X de mono-cristal

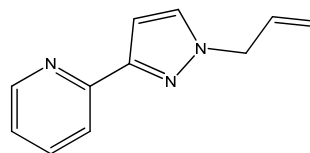
A estrutura do composto $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**) (Figura 3.4) consiste num complexo discreto neutro no qual o ligando orgânico é um *N,N'*-quelato ligado ao centro metálico de Mo^{VI} . Uma pesquisa efectuada na base de dados de Cambridge (*Cambridge Structural Database, CSD*, versão 5.30, com 3 actualizações, Novembro de 2008) relativa a complexos do tipo oxo(peróxido) de molibdénio, revelou apenas existirem algumas estruturas.^[10, 12-15, 17, 26] Um número considerável de complexos encontrados são derivados da 4-(1H-pirazol-4-il) piridina como por exemplo: 3-(2-piridil)-1-pirazolilacetato de etilo,^[13] e o 2-(1-alilpirazol-3-il)piridina,^[26] o (3-(2-piridil)-1-pirazolil)-ciclo-hexano^[15] e 2-(1-benzil-1H-pirazol-3-il)piridina.^[26] Derivados de 2,2'-bipiridina são referidos por Schlemper^[10] e Herrmann.^[12]

Tabela 3.1: Exemplos de ligandos usualmente presentes em oxo(*díperoxo*) complexos de Mo^{VI}.

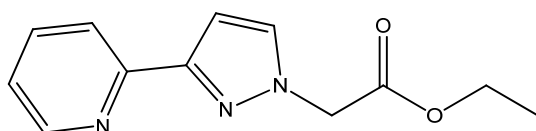
4-(1H-pirazol-4-il)piridina



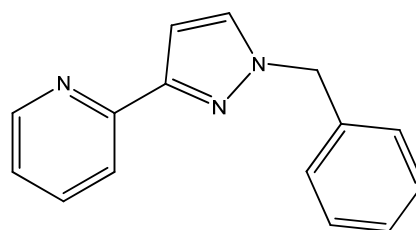
(3-(2-píridil)-1-pirazolil)-ciclo-hexanol



2-(1-aliilpirazol-3-il)piridina



3-(2-píridil)-1-pirazolilacetato de etilo



2-(1-benzil-1H-pirazol-3-il)piridina

No complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**) o ligando bidentado di-*t*-Bu-bipy e o grupo oxo estão estruturalmente posicionados no plano existente no grupo espacial P_{nma} . Os dois peróxidos são cristalograficamente equivalentes e gerados por simetria (Figura 3.4). Na estrutura do composto verificou-se que os grupos coordenados que contêm oxigênio estão estruturalmente desordenados em duas posições distintas, tendo sido a ocupação parcial modelada a 78,1(7) e 21,9(7)%. Rodando 180° ambos os complexos individuais é evidente que estes são quase idênticos tal como se mostra na Figura 3.5. Esta desordem parece surgir do falso empacotamento compacto ao longo

da direcção [010], isto é, complexos individuais $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ estão intercalados ao longo desta direcção formando uma coluna tal como se representa na Figura 3.6; a alternância ABAB... (isto é, complexos mutuamente adjacentes rodam 180°) parece minimizar a repulsão entre os grupos coordenados.

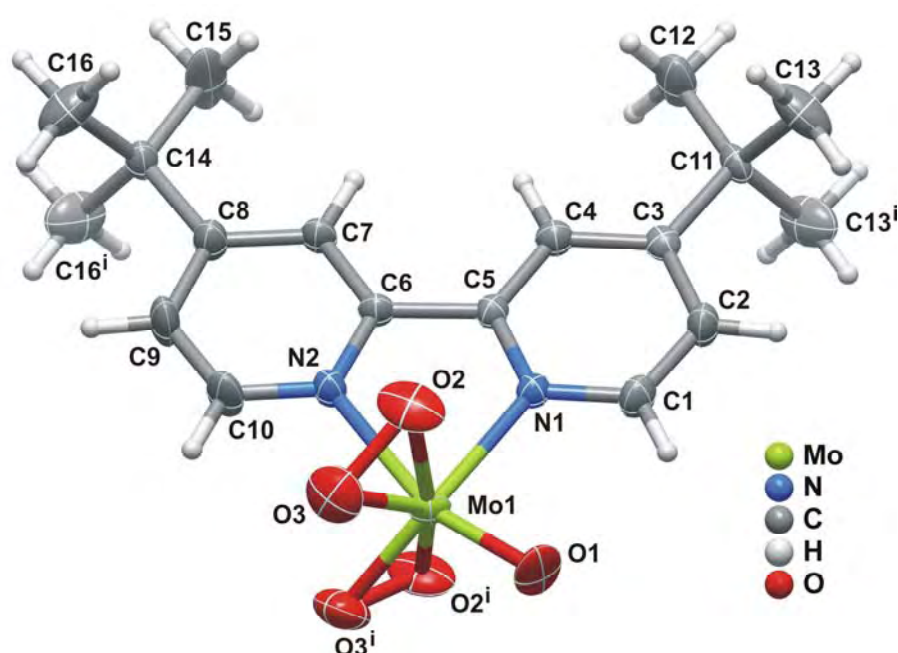


Figura 3.4: Representação esquemática da unidade molecular neutra, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$, presente na estrutura cristalina. Esquema legendado para todos os átomos excepto os de hidrogénio. Cada elipsóide térmico foi desenhado com o nível de probabilidade 50% e os átomos de hidrogénio foram representados como pequenas esferas de raio arbitrário. As desordens associadas aos grupos peroxo coordenados ($\text{O2}'\text{-O3}'$) e o grupo oxo ($=\text{O1}'$) [ocupação 21,9(7)%] foram omitidas para simplificação. A Tabela 4 do Apêndice reúne os comprimentos de ligação e os ângulos para o ambiente de coordenação distorcido e bi-pirâmide $\{\text{MoN}_2\text{O}_5\}$. Transformação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (i) x , $1,5-y$, z .

Desta forma, esta distribuição espacial surge mais frequentemente na estrutura cristalina. Apesar de um quase perfeito alinhamento dos grupos espaciais ao longo desta direcção, a distância inter-planar, aprox. 4,21 Å, é muito longa para que se considere a presença de interacções supramoleculares π - π .

O centro de Mo^{VI} apresente número de coordenação 7, estando coordenado a dois grupos peroxo, a um grupo oxo e um ligando do tipo N,N' -quelato (molécula de di-*t*-Bu-bipy). O complexo apresenta uma geometria bipiramidal bastante distorcida.

Se se considerar que o centro de gravidade dos grupos peroxo são vértices (ver Figura 3.4), as distâncias $\text{Mo}-\text{O}_{\text{peroxo}}$ situam-se na gama de valores 1,854(14)-1,939(4) (Å), o que é concordante com os valores citados em compostos semelhantes (62 resultados obtidos na CSD; no intervalo 1,80-1,99 Å com a mediana igual a 1,93 Å).

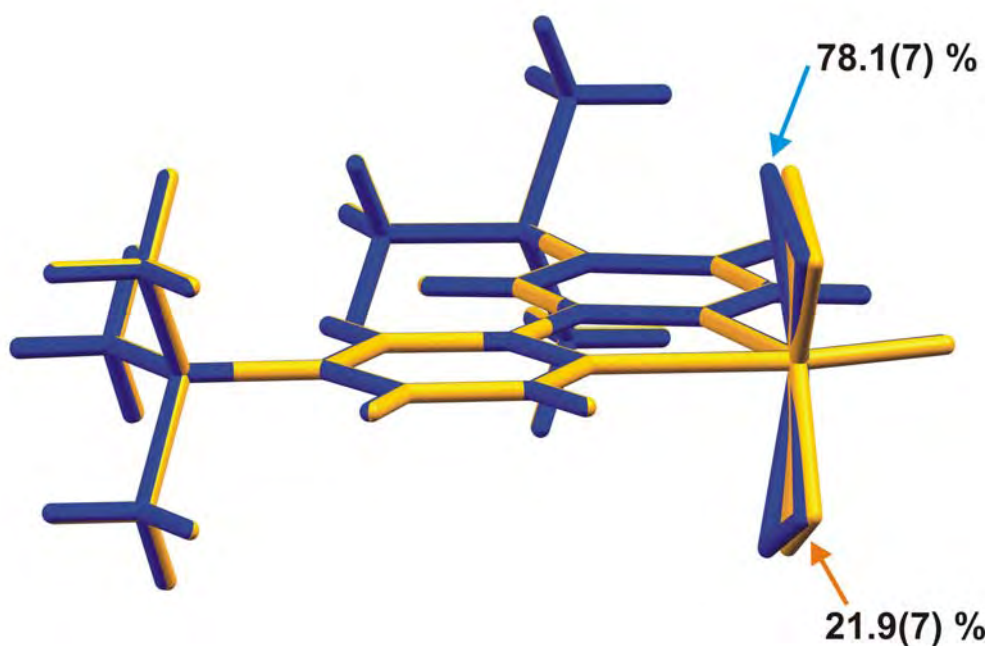


Figura 3.5: Sobreposição estrutural dos complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ enfatizando a pequena diferença das duas posições distorcidas para a primeira esfera de coordenação do Mo^{VI} .

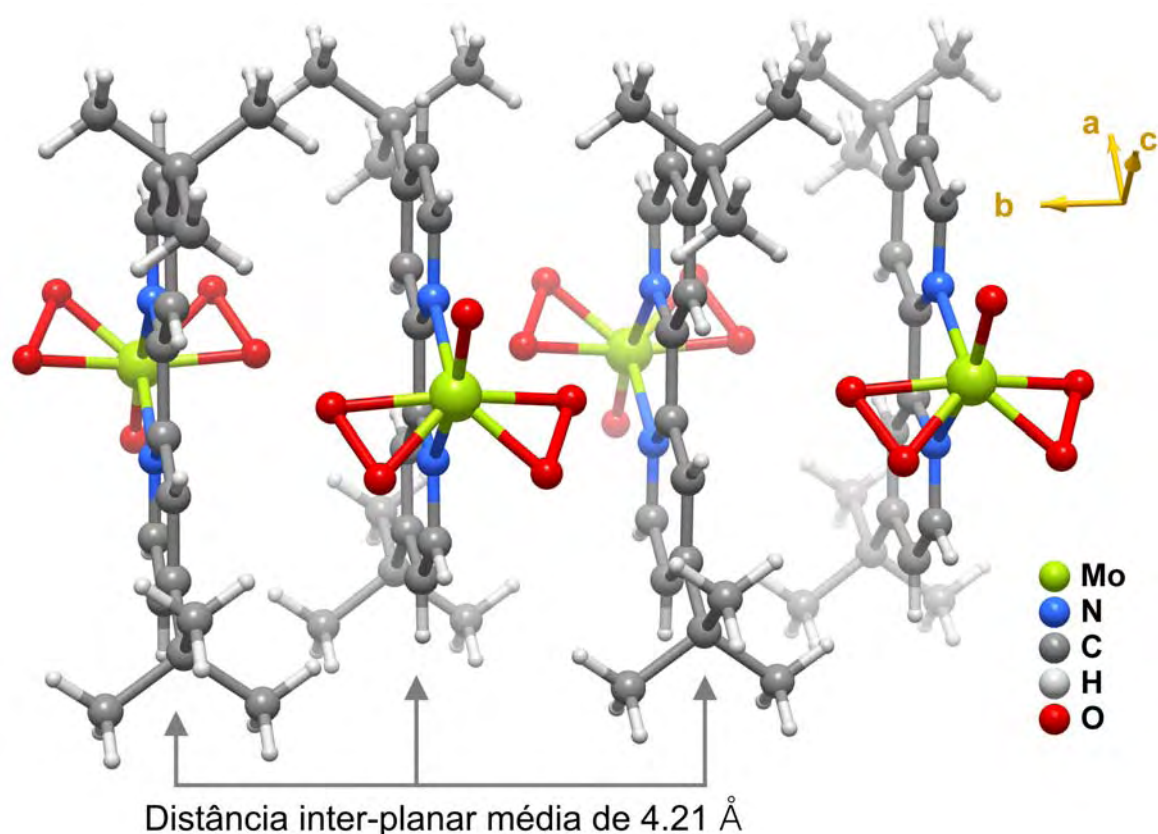


Figura 3.6: Representação esquemática da interdigitação complexos individuais $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**) ao longo da direcção $[010]$. Para simplificação apenas as posições mais prováveis dos grupos coordenados oxo e peroxo estão representadas.

Poder-se-á inferir que o impedimento estereoquímico imposto directamente sobre os grupos peroxo deve-se aos ângulos inter-centróides, isto é, assume-se que para estruturas compactas fechadas a pressão estereoquímica nos grupos peroxo obriga a que estes se aproximem, resultando daí um ângulo menor. Tendo sido efectuada uma pesquisa na CSD, verificou-se que normalmente estes ângulos variam entre $120,2^\circ$ e $139,9^\circ$ (com mediana $129,4^\circ$). O valor observado em **5**, $135,5^\circ$, é uma indicação clara de que, a combinação do arranjo ao longo da direcção $[010]$ e a magnitude da desordem não implicam uma pressão estereoquímica considerável sobre os complexos.

Considerando que os centróides dos grupos peróxido são vértices de um poliedro de coordenação, a bipirâmide trigonal resultante é consideravelmente distorcida: os ângulos equatoriais variam entre 108,0 e 135,5° e os das posições apicais (ocupada pelos grupos oxo e um átomo de azoto) situam-se na gama 70,4-104,6°.

A estrutura cristalina de **5** (Figura 3.7) é formada por um empacotamento compacto de complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ individuais, intercalados ao longo do eixo b (Figura 3.6) com as interações entre colunas vizinhas sendo essencialmente do tipo van der Waals. Estas colunas distribuem-se de forma paralela devido à necessidade em preencher efectivamente o espaço.

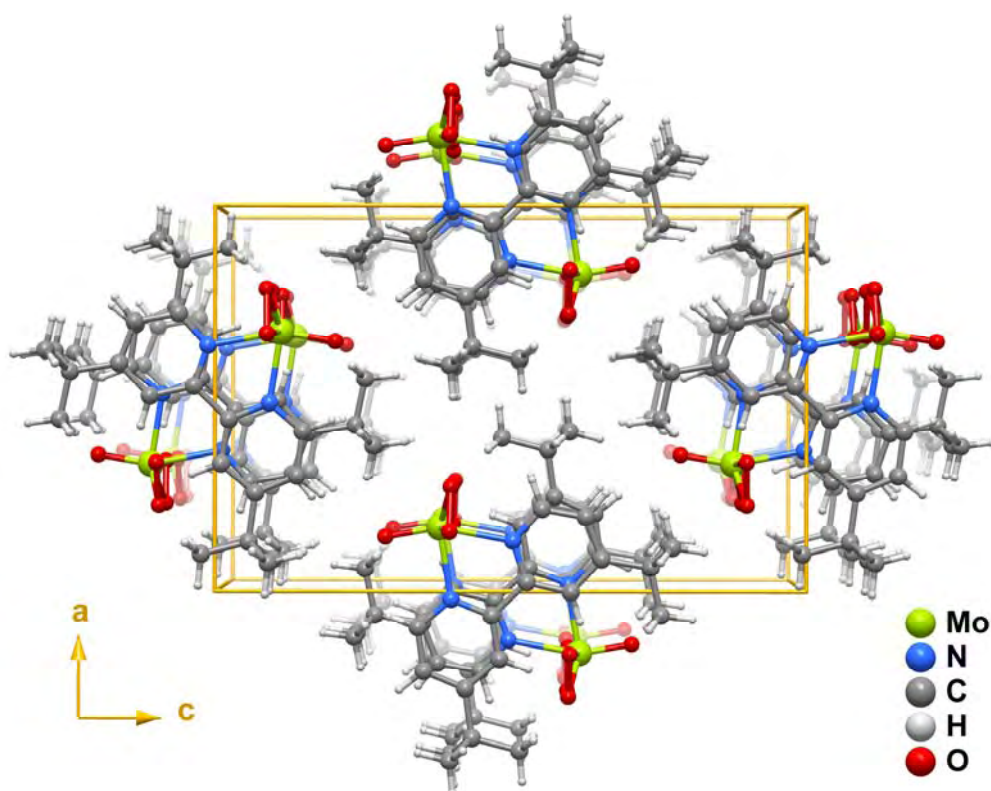


Figura 3.7: Representação esquemática ao longo da direcção [010] do empacotamento cristalino do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**). Com o intuito de simplificar a imagem apenas foram representadas as localizações mais prováveis dos grupos peroxo e oxo.

3.3. OBSERVAÇÕES FINAIS

O isolamento em quantidade significativa do complexo oxo(*díperoxo*) coordenado, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ (**5**), a partir da reacção de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ com água na presença de ar, é surpreendente dado que todos os procedimentos padrão para a síntese deste tipo de complexos envolvem uma fonte de peróxido, tal como H_2O_2 ou hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP). A título de exemplo, verificou-se recentemente que o complexo **5** é formado pelo tratamento do complexo $[\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})]$ com um excesso de TBHP.^[25]

A utilização do aquecimento assistido por micro-ondas desempenhou um papel fulcral na formação de **5**. Contudo, relativamente aos métodos tradicionais, são necessários mais estudos para delinear a sua total influência neste tipo de reacções.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Bortolini, V. Conte, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *99*, 1549-1557.
- [2] M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569-583.
- [3] B. S. Lane, K. Bruggess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457-2464.
- [4] A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625-638.
- [5] D. Bayot, M. Devillers, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2610-2626.
- [6] F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Rhenium-oxo and rhenium-peroxo complexes in catalytic oxidations.*, Vol. Volume 97, Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
- [7] D. V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 645-652.
- [8] A. J. Burke, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 170-175.
- [9] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696-705.
- [10] E. O. Schlemper, G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, *Polyhedron* **1984**, *3*, 377-380.
- [11] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1953-1961.
- [12] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1963-1970.
- [13] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373-2378.
- [14] W. R. Thiel, P. T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1737-1738.
- [15] H. Glas, M. Spigler, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 275-281.
- [16] E. d. P. Carreiro, G. Yong-En, A. J. Burke, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1519-1523.
- [17] J. A. Brito, M. Gómez, G. Muller, H. Teruel, J. C. Clinet, E. Duñach, M. A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4278-4285.
- [18] M. R. Maurya, M. Kumar, S. Sikarwar, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 808-810.
- [19] A. C. Coelho, F. A. A. Paz, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Molecules* **2006**, *11*, 940-942.

- [20] M. Ardon, P. D. Hayes, G. J. Hogarth, *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 1249-1251.
- [21] S. L. VanAtta, B. A. Duclos, D. B. Green, *Organometallics* **2000**, 19, 2397-2399.
- [22] M. Ardon, G. Hogarth, D. T. W. Oscroft, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2429-2435.
- [23] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225-9283.
- [24] H. Arzoumanian, G. Agrifolio, H. Krentzien, *New J. Chem.* **1996**, 20, 699-705.
- [25] B. Monteiro, S. Gago, P. Neves, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, C. C. L. Pereira, C. M. Silva, M. Pillinger, *Catal. Lett.* **2009**, 129, 350-357.
- [26] M. J. Hinner, M. Grosche, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2251-2257.

Secção Experimental

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4	PÁG
4.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
4.1.1. Métodos de caracterização.....	62
4.1.2. Considerações sobre micro-ondas.....	63
Aspectos gerais	68
4.1.3. Preparação dos complexos	
Mo(CO) ₄ (bipy) (1) e Mo(CO) ₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) (2)	69
MoO ₃ (bipy) (3)	70
Mo ₈ O ₂₄ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) ₄ (4)	71
MoO(O ₂) ₂ (di- <i>t</i> -Bu-bipy) (5).....	73
4.1.4. Testes catalíticos	75
REFERÊNCIAS	76

4.1. PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 Métodos de Caracterização

As análises elementares CHN foram realizadas na Universidade de Aveiro. Os espectros de FT-IV foram colectados num espectrofotómetro Mattson 7000 com Transformada de Fourier (FT). No mesmo equipamento, equipado com um acessório Specac Golden Gate Mk II ATR que contém um diamante e lentes de focagem KRS-5, foram recolhidos os espectros de ATR-FT-IV. Os espectros de FT-Raman foram recolhidos num espectrofotómetro Brüker RFS 100 equipado com um laser Nd:YAG coerente com $\lambda = 1064\text{nm}$. Os espectros de RMN de ¹H foram registados em solução utilizando um espectrómetro da Brüker CXP 300 e os desvios químicos são citados em partes por milhão relativamente ao tetrametilsilano. As sínteses assistidas por micro-ondas foram realizadas num micro-ondas Discover S-Class (CEM Corporation, USA) e utilizando reactores de vidro com capacidade para 35 mL. Utilizou-se o método dinâmico no qual a potência é automaticamente controlada tendo por base o *feedback* obtido para a temperatura através do sensor vertical de infra-vermelhos presente no equipamento.

Os dados de raios-X de mono-cristal foram obtidos a partir de cristais únicos que foram rapidamente transferidos da solução mãe para uma lamela contendo óleo de vácuo altamente viscoso (FOMBLIN Y, perfluoropoliéter, LVAC 140/13, adquirido à Sigma-Aldrich). Um cristal adequado foi montado, com o auxílio de um esteremicroscopio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss, num CryoLoop Hampton Research^[1]. Os dados foram recolhidos num difractómetro de detecção de área da Brüker, modelo X8 Kappa APEX II CCD com radiação monocromática $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). O equipamento foi controlado utilizando o software de interface APEX2^[2], e encontra-se equipado com um cryostream Oxford Cryosystems Series 700 monitorizado à distância pelo software Cryopad.^[3] As imagens foram processadas utilizando o software SAINT+^[4] e os dados corrigidos para a absorção pelo método semi-empírico de aquisições múltiplas implementado no SADABS^[5]. A estrutura foi resolvida utilizando o algoritmo de síntese de Patterson implementado no programa SHELXS-97,^[6-8] o qual permitiu a imediata localização do centro metálico. Os restantes átomos, excepto os de hidrogénio, foram localizados a partir dos mapas de diferenças de Fourier calculados a partir das matrizes completas com ciclos de refinamento quadrático em F^2 .

Os estudos de raios-X de cristal único foram efectuados pelo Doutor Filipe A. Almeida Paz.

4.1.2 Considerações sobre o micro-ondas

A radiação de micro-ondas é uma fonte de energia poderosa e segura que pode ser adaptada a inúmeras aplicações. A Figura 4.1 apresenta a gama de energias (entre 300 e 300 000 megaHertz) onde a energia electromagnética está definida. A radiação de micro-ondas propaga-se simultaneamente como um campo magnético e um campo eléctrico. Contudo, apenas o campo eléctrico é responsável pela transferência de energia para a amostra. Na gama de energias onde se situam as micro-ondas, só a rotação molecular é afectada e não a estrutura molecular da amostra. Geralmente na síntese química as interações do campo magnético são nulas.

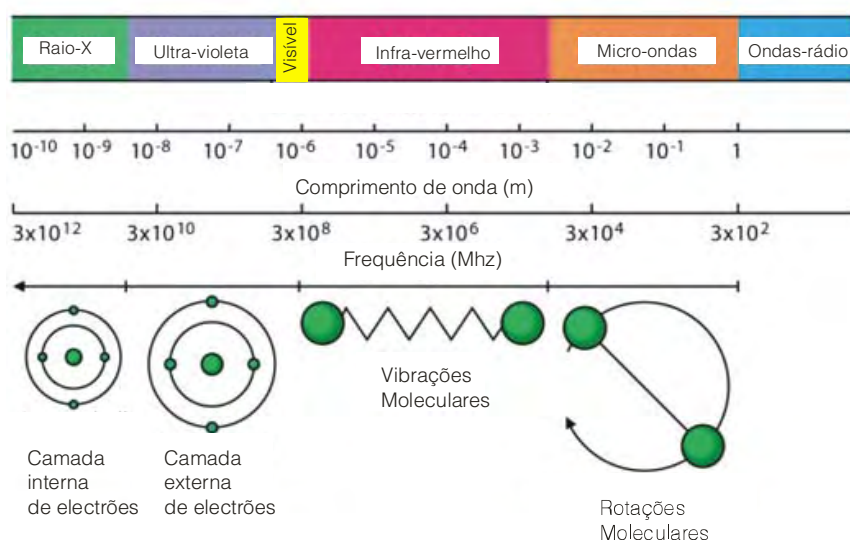


Figura 4.1: Representação do espectro electromagnético com correspondência aos valores de comprimentos de onda (m), frequência (MHz) e efeitos da energia sobre a moléculas ou átomos.^[9]

As micro-ondas movem-se à velocidade da luz (300 000 km/s) e a energia dos fótons de micro-ondas é mais baixa do que a necessária para clivar ligações moleculares. Assim, na síntese química a radiação de micro-ondas não afecta a estrutura da molécula. Na amostra as moléculas são excitadas através do efeito puramente cinético de absorção de radiação.

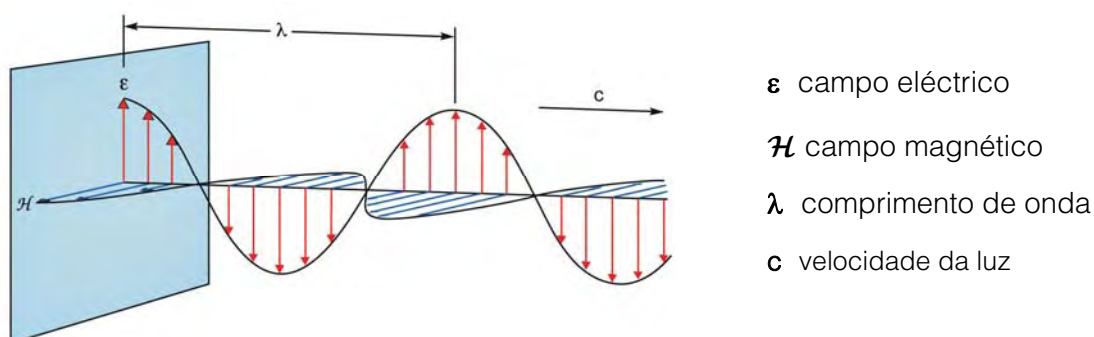


Figura 4.2: Esquema de propagação da radiação de micro-ondas.^[9]

A utilização do micro-ondas na síntese química é particularmente interessante devido à capacidade drástica em reduzir os tempos de reacção, melhorar os rendimentos e simplificar os procedimentos experimentais.

Dado que o equipamento transfere energia directamente para a espécie reactiva há um “aquecimento molecular” que não é possível alcançar recorrendo ao uso do aquecimento convencional (Figura 4.3)

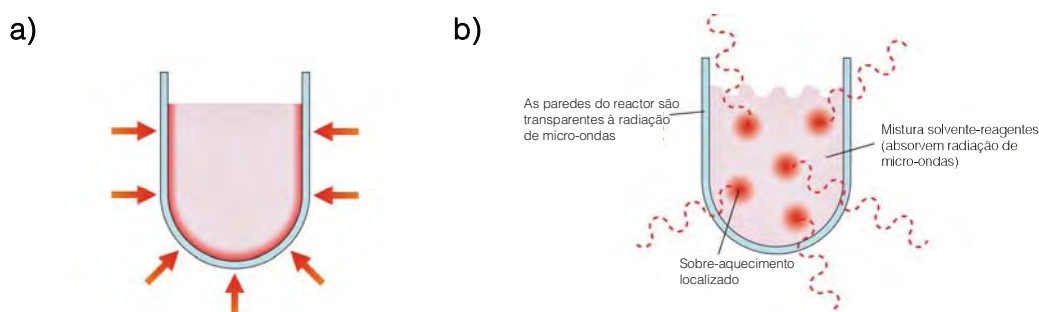


Figura 4.3: Representação esquemática do aquecimento a) convencional e b) por micro-ondas. No aquecimento convencional a temperatura propaga-se sob a forma de um processo condutivo, estando a temperatura na superfície do reactor mais elevada do que a mesma no interior da amostra. O aquecimento com micro-ondas é uniforme e localizado^[9].

Tradicionalmente, a síntese química ocorre através de um aquecimento condutivo utilizando para tal uma fonte externa de calor. Desta forma, para alcançar o solvente e os reagentes o calor tem que primeiro atravessar as paredes do reactor (Figura 4.3a) e, por condução, aumentar a temperatura da amostra. Este método é lento e ineficiente porque depende da condutividade térmica dos vários materiais constituintes do sistema e a ser penetrados. No método convencional a temperatura do reactor é sempre maior do que a temperatura da mistura reaccional, isto é, pelo menos até que tenha decorrido o tempo suficiente para o reactor e o seu conteúdo alcançarem o equilíbrio térmico. Dado que este processo pode levar horas e porque é um aquecimento condutivo ele não permite ao operador ter controlo sobre a reacção tão grande como na utilização de micro-ondas.

Recorrendo à utilização do micro-ondas o processo é bastante diferente. Tal como ilustrado na Figura 4.3b a radiação de micro-ondas acopla directamente com as moléculas presentes na mistura reaccional originando um rápido aumento da temperatura. Dado que o processo não é dependente da condutividade térmica do material constituinte do reactor, o resultado é um sobre-aquecimento instantâneo. Na transferência de energia da radiação micro-ondas para a mistura a ser aquecida os dois mecanismos fundamentais são: **1)** a rotação do dipolo ou **2)** a condução iónica.

A rotação de dipolo é uma interacção na qual as moléculas polares se tentam alinhar com o campo eléctrico (em acelerada alteração) do micro-ondas. Nesta tentativa de se alinharem com o campo, o movimento de rotação das moléculas resulta numa transferência de energia. O sucesso deste mecanismo está relacionado com a polaridade das moléculas e a sua capacidade em se alinharem com o campo eléctrico.

O segundo mecanismo de transferência de energia, condução iónica, resulta do facto de existir iões livres ou espécies iónicas na substância a ser aquecida. Aqui, o campo eléctrico gera movimento de iões aquando da tentativa das moléculas se orientarem com o campo eléctrico. Tal causa um sobre-aquecimento instantâneo. A condução iónica é afectada pela temperatura da amostra e, à medida que a temperatura aumenta, a transferência de energia torna-se mais eficiente.

Os tempos de reacção são mais curtos no micro-ondas porque neste tipo de reacções químicas contendo os reagentes A e B a energia de activação (E_a - energia mínima necessária para que ocorra reacção) é alcançada mais rapidamente do que nos métodos convencionais (Figura 4.4).

Para que ocorra reacção, os reagentes devem colidir numa orientação geométrica específica e, num nível de energia superior (E_{ET}), serem reactivos. A diferença entre o nível de energia dos reagentes e o nível de energia do estado de transição ($E_R - E_{ET}$) é denominada por energia de activação, E_a . O micro-ondas não altera o valor de E_a , contudo proporciona em menos tempo do que qualquer método convencional o momento (colisão) necessário para ultrapassar essa barreira energética. Assim que a energia necessária é absorvida, rapidamente os reagentes reagem e voltam a um estado de energia mais baixo, energia dos produtos E_P .

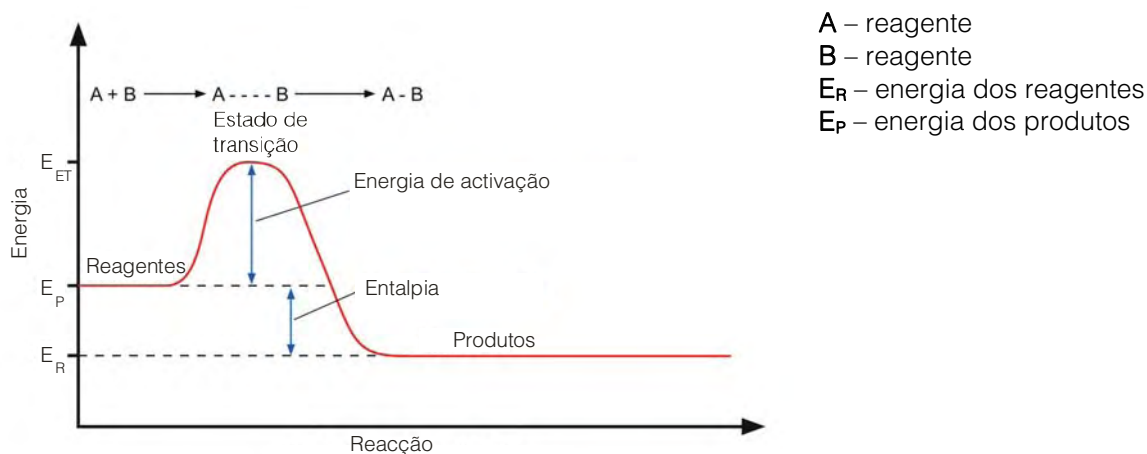


Figura 4.4: Gráfico de variação de energia ao longo da reacção dos reagentes A e B.

Entre os aspectos positivos do método salienta-se o facto de ser possível realizar sínteses onde a reacção decorre com arrefecimento constante, isto é, a energia de micro-ondas é fornecida aos reagentes na quantidade necessária mas a mistura reaccional é arrefecida com uma corrente de ar frio contínuo em torno do reactor. Assim é possível realizar sínteses com moléculas sensíveis que de outra forma facilmente se degradariam com a temperatura.

O aparelho de micro-ondas pode ser programado pelo operador tendo em consideração aspectos como o método desejado, a temperatura, pressão, tempo, agitação, entre outros parâmetros. Se existir um computador ligado ao micro-ondas é possível, através de um software de interface, acompanhar a evolução da reacção e ter acesso a ferramentas muito vantajosas na síntese química. Em suma, a utilização do micro-ondas abriu a possibilidade de realizar novas transformações químicas cujo impacto e resultados têm sido surpreendentes.

Aspectos gerais

As sínteses assistidas por micro-ondas e as reacções catalíticas decorreram num equipamento Discover S-Class (CEM Corporation, USA), a 2,45 GHz, e sob simultânea agitação e refrigeração da amostra com ar comprimido (20 psi) afim de evitar o sobre-aquecimento do material. No micro-ondas a temperatura foi controlada usando um sensor vertical de IR. A potência foi automaticamente controlada tendo em conta o *feedback* da temperatura no sensor vertical intrínseco ao micro-ondas.



Figura 4.5: Micro-ondas Discover S-Class.



Figura 4.6: Fotografia dos reactores utilizados na síntese de micro-ondas.

Os reactores de vidro utilizados nas sínteses de micro-ondas são de vidro e têm capacidade para 10 mL ou 35 mL de amostra. Estes reactores são transparentes à radiação de micro-ondas.

Os solventes anidros (diclorometano, tolueno e *n*-hexano), o $\text{Mo}(\text{CO})_6$, o *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) 5,5M em decano, a 2,2'-bipiridina (bipy) e a 4,4'-di-*t*-butil-2,2'-bipiridina foram adquiridos à Sigma-Aldrich e utilizados como reagentes.

4.1.3. Preparação dos complexos

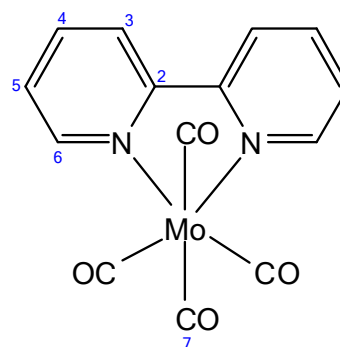
Mo(CO)₄(bipy) (1) e *Mo(CO)₄(di-*t*-Bu-bipy) (2)*

Num reactor de vidro com capacidade para 35 mL foi colocado tolueno (20 mL), ligando orgânico bipy ou di-*t*-Bu-bipy (1,90 mL) e Mo(CO)₆ (0,50 g, 1,90 mmol). A mistura foi aquecida (com agitação) no micro-ondas a 110 °C, durante 30 minutos. O micro-ondas foi programado para a potência de 150 W e a temperatura de 110 °C durante os 30 minutos de reacção. Depois de arrefecida para a temperatura ambiente, a mistura foi transferida para um Schlenk e um sólido cor-de-laranja escuro foi lavado com *n*-hexano (30 mL) e pentano (10 mL) e finalmente foi seco em vácuo. Obtiveram-se 0,62 g (η = 90%) do composto **1** e 0,82 g (η = 92%) do complexo **2**. As análises elementares foram satisfatórias para ambos os produtos, e os espectros de FT-IV e RMN estão de acordo com a bibliografia existente.^[10-13]

Caracterização:

Análise elementar:	[Mo(CO) ₄ (C ₁₀ H ₈ N ₂)]H ₂ O (1), Peso Molecular = 364,1 g·mol ⁻¹		
%Calculada	C 46,17	H 2,12	N 7,69
%Experimental	C 44,57	H 2,13	N 7,29

FT-IV (KBr, cm⁻¹): ν = 3440b; 3439w; 3078w; ν (CO) = 2008s, 1917s, 1870vs, 1814vs; 1597m; 1468m; 1439m; 1314m; 1256w; 1240w; 1174w; 1157w; 1115w; 1070w; 1028w; 962m; 955w; 889w; 877w; δ (MCO) = 760s; 732m; 639m; 598m; 580m; 552m; 495w; ν (M-C) = 370s.



RMN ¹H (500 MHz, 25 °C, CDCl₃, ppm): δ = 9,15 (ddd, 1H, ^{3,4,5}J = 5,4; 1,5; 0,7 Hz, H6); 8,11 (d, 1H, ³J = 8,8 Hz, H3); 7,93 (td, 1H, ^{3,4}J = 7,8; 1,5 Hz, H4); 7,38 (td, 1H, ^{3,4,5}J = 7,5; 5,4; 1,2 Hz, H5).

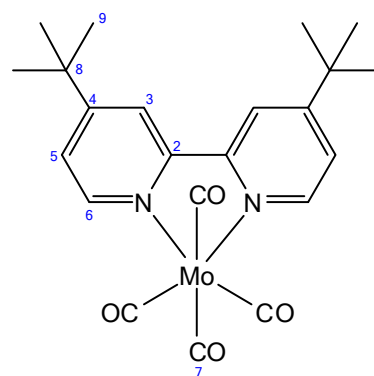
RMN ^{13}C (500 MHz, 25 °C, CDCl_3 , ppm): δ = 222,93 ($\text{C}=\text{O}_{\text{eq}}$), 204,70 ($\text{C}=\text{O}_{\text{ax}}$), 154,52 (C2), 153,04 (C6), 137,15 (C4), 125,16 (C5), 121,83 (C3).

Caracterização:

Análise elementar:	[Mo(CO) $_4$ (di- <i>t</i> -Bu-bipy)] (2), Peso Molecular = 476,37 g·mol $^{-1}$		
%Calculada	C 55,46	H 5,07	N 5,88
%Experimental	C 55,26	H 5,56	N 5,83

FT-IV (KBr, cm^{-1}): ν = 3456b; 2966s; 2933s; 2909s; 2873s; $\nu(\text{CO})$ = 2011vs, 1901vs, 1886vs, 1877vs, 1821vs; 1611s; 1479s; 1408s; 1252m; 899s; 840w; 749w; 646w; 593m; 552w; 371s.

RMN ^1H (300 MHz, 25 °C, CDCl_3 , ppm): δ = 9,00 (d, 1H, 4J = 1,9 Hz, H3); 8,04 (d, 1H, 3J = 1,9 Hz, H6); 7,37 (dd, 1H, $^{3,4}J$ = 1,9, 5,8 Hz, H5); 1,44 (s, 9H, prótons metílicos).



RMN ^{13}C (300 MHz, 25 °C, CDCl_3 , ppm): δ = 161,85 (C4); 154,60 (C2); 152,66 (C6); 122,51 (C3); 118,38 (C5); 77,42 ($\text{C}=\text{O}$); 77,20 ($\text{C}=\text{O}$); 77,00 ($\text{C}=\text{O}$); 76,57 ($\text{C}=\text{O}$); 35,29 (C8); 30,40 (carbonos metílicos).

$\text{MoO}_3(\text{bipy})$ (**3**)

A uma suspensão em constante agitação de $\text{Mo(CO)}_4(\text{bipy})$ (**1**) (0,36 g, 0,99 mmol) e diclorometano (20 mL) adicionou-se gota-a-gota uma solução de TBHP em *n*-decano (5-6 M, 9,9 mmol). A solução, inicialmente vermelha escura, ficou amarela pálida e houve a formação de um precipitado branco. Após a agitação à temperatura ambiente durante 4 horas o sólido foi filtrado e lavado copiosamente vezes com éter dietílico e seco sob vácuo. Rendimento: 0.29 g (98%).

Caracterização:

Análise elementar:	[MoO ₃ (C ₁₀ H ₈ N ₂)], (3) Peso Molecular = 300,12 g mol ⁻¹		
%Calculada	C 40,02	H 2,69	N 9,33
%Experimental	C 39,70	H 2,77	N 9,50

FT-IV (KBr, cm⁻¹): ν = 3078w, 1597s, 1576w, 1494m 1474s, 1443vs, 1314m, 1246w, 1161m, 1109w, 1059w, 1023s, 914vs ($\nu_{\text{Mo=O}}$), 882vs ($\nu_{\text{Mo=O}}$), 760vs, 735w, 622vs ($\nu_{\text{Mo-O-Mo}}$), 442m, 419w, 400w, 354w, 319m, 279m.

FT-Raman (cm⁻¹): ν = 3079, 1598, 1566, 1494, 1429, 1319, 1268, 1160, 1060, 1023, 916, 873, 770, 653, 633, 442, 360, 319, 258, 236, 192.

*Mo₈O₂₄(di-*t*-Bu-bipy)₄ (4)*

A uma suspensão em constante agitação de Mo(CO)₄(di-*t*-Bu-bipy) **(2)** (0,30 g, 0,63 mmol) e diclorometano (20 mL) adicionou-se gota-a-gota uma solução de TBHP em *n*-decano (5-6 M, 6,3 mmol). A mistura esteve a agitar à temperatura ambiente durante 4 horas. A solução, inicialmente vermelha, escura ficou amarela no decorrer dos primeiros 20 minutos de reacção. Após 4 horas de reacção não houve formação de precipitado e dióxido de manganês foi adicionado tendo depois a solução sido filtrada. Posteriormente, a solução foi concentrada e adicionou-se éter etílico para formação do precipitado na forma de um composto branco. O sólido obtido foi lavado 3 vezes com éter etílico e seco sob vácuo a 40 °C durante 45 minutos. Rendimento: 0,12 g (68%).

Caracterização:

Análise elementar:	[Mo ₈ O ₂₄ (C ₁₈ H ₂₄ N ₂) ₄], (4) Peso Molecular = 2225,09 g mol ⁻¹		
%Calculada	C 38,86	H 4,35	N 5,03
%Experimental	C 38,82	H 4,62	N 5,45

IV (KBr, cm^{-1}) do pó: $\nu = 2964\text{s}, 2907\text{w}, 2870\text{w}, 1615\text{vs}, 1548\text{s}, 1480\text{m}, 1464\text{sh}, 1411\text{vs}, 1366\text{m}, 1304\text{m}, 1252\text{s}, 1202\text{m}, 1122\text{m}, 1080\text{m}, 1031\text{m}, 939\text{s}, 902\text{vs}, 848\text{s}, 800\text{sh}, 773\text{s}, 708\text{s}, 606\text{s}, 550\text{m}, 412\text{m}, 377\text{m}$.

IV (KBr, cm^{-1}) dos cristais obtidos: $\nu = 3456\text{b}, 2965\text{m}, 2910\text{m}, 2871\text{m}, 1617\text{s}, 1547\text{m}, 1487\text{m}, 1411\text{s}, 1366\text{m}, 1304\text{w}, 1253\text{m}, 1202\text{w}, 1122\text{w}, 1080\text{w}, 1032\text{m}, 1023\text{m}, 940\text{s}, 902\text{s}, 847\text{s}, 776\text{vs}, 748\text{s}, 719\text{s}, 667\text{s}, 607\text{s}, 552\text{m}, 413\text{m}, 403\text{m}$.

Raman (cm^{-1}): $\nu = 3078, 2969, 2907, 1612, 1546, 1491, 1415, 1368, 1315, 1253, 1202, 1124, 1031, 935, 901, 853, 802, 719, 551, 367, 203$.

Raios-X de monocristal

Os dados de raios-X de mono-cristal para o complexo $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4] \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**) foram colectados e um total de cinco moléculas cristalograficamente independentes de CH_2Cl_2 foram directamente localizadas a partir dos mapas de Fourier e incluídas no modelo final com ocupação total. Recorrendo ao programa PLATON^[14, 15] estimou-se a presença de um volume residual de solvente de cerca de 593 \AA^3 ^[16] (aproximadamente 2,5% do volume total da célula unitária), que pode conter mais moléculas de solvente. Todas as tentativas de modelar estas unidades químicas não foram bem sucedidas e levaram a refinamentos estruturais instáveis. O estado de oxidação dos centros metálicos foi estudado recorrendo ao programa PLATON^[14, 15] com as valências das interacções Mo–O e Mo–N calculadas a partir das medições dos comprimentos de ligação seguido-se os modelos teóricos de Brese & O'Keeffe,^[17] e Brown & Altermatt.^[18] Os somatórios das valências de ligação em cada posição atómica são as que se seguem (considerando o estado de oxidação +6 para cada centro metálico): Mo1 +5,88; Mo2 +6,12; Mo3 +5,92; Mo4 +6,07. Estes resultados sugerem que os estados de oxidação de todos os centros metálicos é +6.

Os átomos de hidrogénio ligados a carbonos foram localizados em posições idealizadas utilizando as instruções *HFIX* existentes no SHELXL: 43 para os aromáticos e 137 para os grupos terminais $-\text{CH}_3$ pertencentes ao ligando di-*t*-Bu-bipy; 23 para os grupos $-\text{CH}_2-$ associados com as moléculas de solvente. Todos estes átomos foram incluídos nos ciclos de refinamento subsequentes com geometria dependente da posição atómica dos átomos de carbono aos quais estão ligados, e com parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos (U_{iso}) fixos a 1,2 (aromáticos e $-\text{CH}_2-$) ou 1,5 ($-\text{CH}_3$) \times

U_{eq} do carbono aos quais estão ligados. A última diferença nos mapas de Fourier mostrou o pico mais alto (3,571 e \AA^3) e o mais baixo (-2,112 e \AA^3) localizados a 0,78 \AA e 0,48 \AA de Mo2 e C19, respectivamente. Os dados cristalográficos e os comprimentos de ligação e ângulos seleccionados são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 do Apêndice.

*MoO(O₂)₂(di-*t*-Bu-bipy) (5)*

O composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ foi preparado de acordo com os métodos descritos na literatura.^[19]

Uma mistura de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (1,00 g, 2,15 mmol) e água destilada (25 mL) foi agitada e aquecida durante 4h a 120°C no micro-ondas. No final da reacção um precipitado branco e uma solução cor-de-rosa (pH≈2) foram obtidos. O sólido foi removido através de uma filtração e acetona foi adicionada à solução. Após uma difusão lenta de éter etílico sobre a solução-mãe que continha acetona, obtiveram-se dois 2 meses mais tarde cristais amarelos do composto **5**.

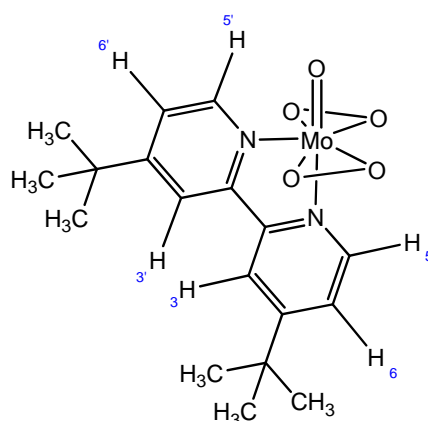
Caracterização:

Análise elementar:	$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2)]$, (5) Mr = 444,33 g·mol ⁻¹		
%Calculada	C 48,66	H 5,44	N 6,30
%Experimental	C 48,76	H 5,69	N 5,93

FT-IV (cm⁻¹): ν = 2967m, 2873w, 1614s, 1550m, 1484m, 1461w, 1411s, 1373m, 1305w, 1251s, 1205w, 1124w, 1081w, 1025m, 939vs, 900m, 870sh, 860vs, 846sh, 744m, 719m, 657s, 603w, 588s, 553m, 530s, 430m, 401m, 358m, 327m, 308w, 304w.

FT-Raman (cm⁻¹): ν = 3086s, 2971vs, 2936w, 2909vs, 2876w, 1610s, 1543s, 1491m, 1448w, 1418s, 1371m, 1321vs, 1254m, 1205m, 1128m, 1033vs, 939vs, 918m, 902w, 874s, 804m, 722s, 658w, 589m, 554w, 533s, 405w, 297m, 248m, 172m, 126s.

RMN ^1H (300,13 MHz, dimetilsulfóxido- d_6 , 25°C, ppm): δ = 9,13 (d, 2H, H^6 e $\text{H}^{6'}$), 8,64 (s, 2H, H^3 e $\text{H}^{3'}$), 7,81 (d, 2H, H^5 e $\text{H}^{5'}$), 1,44 (s, 18H, CH_3).



Raios-X de monocristal

A partir de um cristal adequado do composto $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**) verificou-se através da difracção de raios-X de mono-cristal que os grupos peroxo e oxo coordenados ao centro metálico estão estruturalmente desordenados em duas posições distintas. Esta desordem foi modelada para a estrutura final considerando que a taxa de ocupação refinada para cada um dos grupos considerados [O1 e $\text{O2}=\text{O3}$; $\text{O1}'$ e $\text{O2}'=\text{O3}'$] converge para 78,1(7) e 21,9(7)%, respectivamente. As Figuras 3.4, 3.6 e 3.7 (Capítulo 3) mostram apenas a localização mais provável para os átomos desordenados. Os parâmetros geométricos do ambiente de coordenação bipiramidal distorcido, $\{\text{MoN}_2\text{O}_5\}$, considerando as duas localizações cristalográficas, são fornecidas na Tabela 4 e 5 do Apêndice. Com exceção do $\text{O2}'$ e dos átomos de hidrogénio todos os outros átomos foram refinados com êxito recorrendo ao uso de parâmetros de deslocação anisotrópica.

Os átomos de hidrogénio ligados aos carbonos foram colocados nas suas posições idealizadas utilizando as instruções *HFIX* existentes no SHELXL (43 para os carbonos aromáticos e 33 para os carbonos metílicos, $-\text{CH}_3$) seguindo-se a sua inclusão nos ciclos de refinamento subsequentes com geometria dependente da posição atómica dos átomos de carbono e com parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos (U_{iso}) fixos, respectivamente, a $1,2$ ou $1,5 \times U_{\text{eq}}$ do carbono ao qual estão ligados. A última diferença nos mapas de Fourier mostrou o pico mais alto ($0,984 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) e o mais baixo ($-1,715 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) localizados a $1,33 \text{ \AA}$ e $1,56 \text{ \AA}$ de H12A e H16B , respectivamente.

4.1.4. Testes Catalíticos

As reacções catalíticas de epoxidação em fase líquida (Capítulo 2 – complexos 1 - 4) decorreram na presença de ar e sob pressão autogerada num reactor fechado de borosilicato e equipado com um agitador magnético. Tanto no método MO como BO o reactor utilizado tinha capacidade para 5 mL de solução e era transparente à radiação de micro-ondas.

O reactor foi carregado com o complexo metálico de molibdénio (0,018 mmol), a olefina (1,8 mmol), o oxidante (TBHP 5-6 M em decano) (2,75 mmol) e o solvente 1,2-dicloroetano (2 mL).

Os ensaios de micro-ondas foram realizados utilizando o modo de controlo de potência fixa, isto é, o micro-ondas fornece a potência máxima (fixada pelo operador) apenas até ser atingida a temperatura desejada, depois o programa fornece única e exclusivamente a potência necessária para manter essa temperatura. A potência do micro-ondas foi otimizada de forma a ser possível atingir no intervalo de tempo de 30 a 40 segundos a temperatura estipulada (60 W durante 55 °C e 185 W durante 75 °C).

No caso do método convencional (BO) o desempenho catalítico foi comparado tendo por base as conversões obtidas após 10 minutos de reacção dado que eram necessários aproximadamente 7 minutos para alcançar $55 \pm 1^\circ\text{C}$: os valores de conversão aos 10 minutos foram registados por controlo. Os tempos zero foram registados imediatamente antes de dar início às reacções no micro-ondas e imediatamente após a imersão do reactor no banho de óleo.

O decurso de cada reacção foi controlado utilizando um equipamento Varian 3900 GC equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 20 m \times 0,25 mm) e um detector de chama de ionização. Para a quantificação dos produtos, foi utilizado undecano como padrão interno adicionado após a reacção. Os produtos da reacção foram identificados através de um GC-MS (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instruments) – DSQ II (Thermo Scientific)) que utiliza hélio como gás condutor. A amostragem foi realizada recorrendo ao uso de um único reactor. O método de micro-ondas a irradiação foi interrompido sempre que se recolheu a amostra, o que causou um decréscimo inferior a 10°C na temperatura inicialmente estipulada (55 °C).

Estes estudos foram efectuados pela Doutora Anabela Valente (CICECO).

REFERÊNCIAS

- [1] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619.
- [2] B. AXS, version 2.1-RC13 ed., The Netherlands, **2006**.
- [3] version 1.451 ed., Oxford Cryosystems: Oxford, United Kingdom, **2006**.
- [4] SAINT+, version 7.23a ed. (Ed.: B. AXS), Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [5] G. M. Sheldrick, version 2.01 ed., Bruker AXS:Madison, WI, **1998**.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122.
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [9] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, U.S.A, **2002**.
- [10] D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1354-1359.
- [11] S. S. Braga, A. C. Coelho, I. S. Gonçalves, F. A. A. Paz, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, E63, m780-m782.
- [12] M. H. B. J. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4712-4715.
- [13] J. A. Connor, C. Overton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2397-2402.
- [14] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46.
- [15] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [16] J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.
- [17] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, 47, 192-197.
- [18] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, 41, 244-247.
- [19] S. Gago, J. E. Rodríguez-Borges, C. Teixeira, A. M. Santos, J. Zhao, M. Pillinger, C. D. Nunes, Z. Petrovski, T. M. Santos, F. E. Kühn, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 236, 1-6.

APÊNDICE

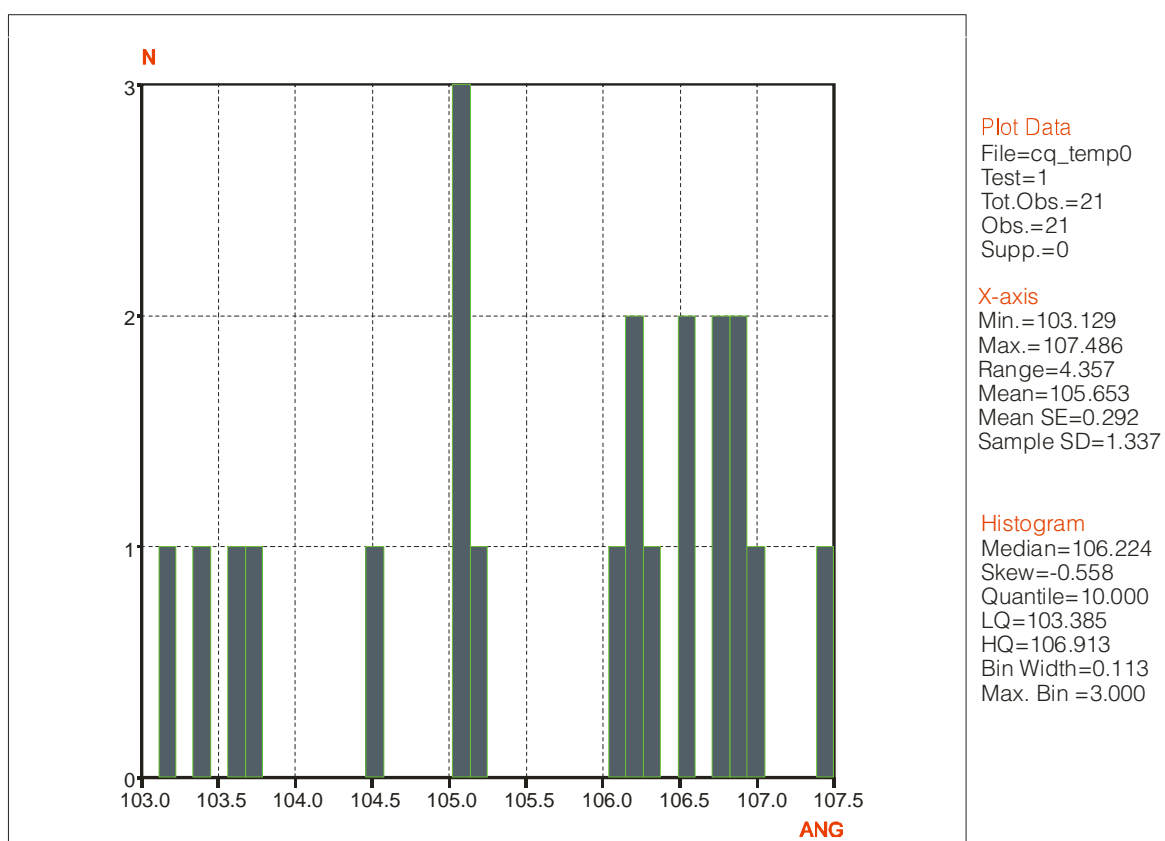


Gráfico 1: Histograma representativo dos ângulos O=Mo=O observados para os complexos do tipo *cis*-[MoO₂X₂L] considerando X um halogéneo qualquer e L um ligando orgânico do tipo *N,N'*-quelato. Da pesquisa efectuada obtiveram-se 21 entradas cujas distribuições estão representadas. Histograma obtido utilizando o programa VISTA da CSD.

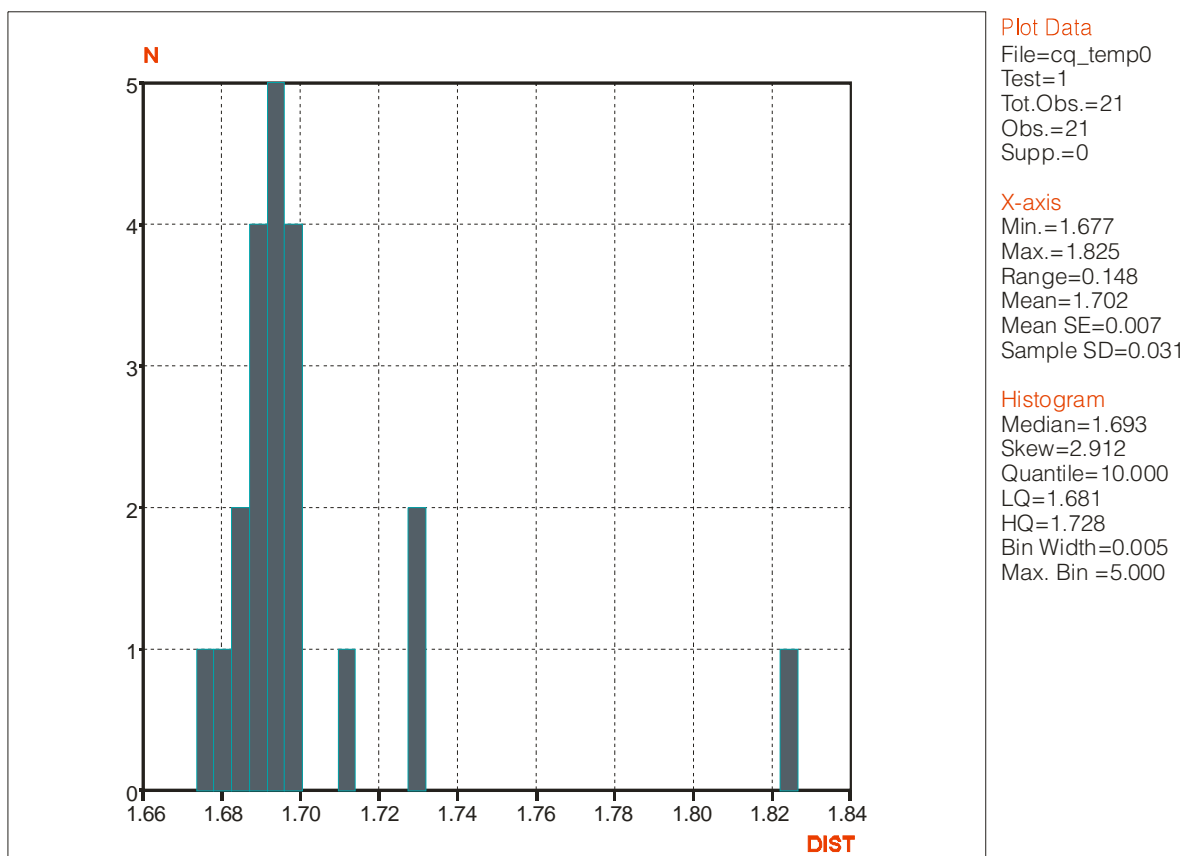


Gráfico 2: Histograma representativo dos comprimentos de ligação Mo=O observados para os complexos do tipo *cis*-[MoO₂X₂L] considerando X um halogéneo qualquer e L um ligando orgânico do tipo *N,N'*-quelato. Da pesquisa efectuada obtiveram-se 21 entradas cujas suas distribuições estão representadas. Histograma obtido utilizando o programa VISTA da CSD.

Tabela 1: Dados para o refinamento da estrutura cristalina para o composto $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4] \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**)

Fórmula	$\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{Cl}_{20}\text{Mo}_8\text{N}_8\text{O}_{24}$
Peso molecular	3074.35
Temperatura/K	150(2)
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I4_1/a$
$a = b/\text{\AA}$	27.5771(6)
$c/\text{\AA}$	31.4506(8)
$\alpha = \beta = \gamma /^\circ$	90
Volume/ \AA^3	23918.1(10)
Z	8
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.708
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.322
Tamanho do cristal/mm	0.24×0.18×0.16
Hábito cristalino	Prisma incolor
Gama angular de θ	3.55 até 29.13
Índices de Miller	$-36 \leq h \leq 36, -37 \leq k \leq 37, -43 \leq l \leq 43$
Número de reflexões colectadas	523071
Número de reflexões independentes	16062 ($R_{\text{int}} = 0.0675$)
Plenitude de resultados	até $\theta = 29.13^\circ$, 99.8%
Dados / parametros	16062 / 652
Índices R finais $[I > 2\sigma(I)]^{a,b}$	$R1 = 0.0865, wR2 = 0.1833$
Índices R finais (all data) a,b	$R1 = 0.1724, wR2 = 0.2563$
Esquema de ponderação	$m = 0.0530, n = 1240.2795$
Pico mais elevado e mais baixo	3.571 e $-2.112 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]};$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Tabela 2: Comprimentos de ligação seleccionados (Å) para os ambientes de coordenação do molibdénio presentes em $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4] \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**)^a

Mo1–O1	1.960(6)	Mo3–O7	1.695(6)
Mo1–O2	2.310(6)	Mo3–O8	1.778(5)
Mo1–O2 ⁱ	1.915(6)	Mo3–O9	2.329(6)
Mo1–O2 ⁱⁱ	2.152(6)	Mo3–O9 ^{iv}	1.898(5)
Mo1–O3	1.698(6)	Mo3–O9 ^v	2.147(5)
Mo1–O4	1.777(6)	Mo3–O10	1.960(6)
Mo2–O1 ⁱ	1.837(6)	Mo4–O8 ^v	2.175(6)
Mo2–O4	2.163(6)	Mo4–O10	1.840(6)
Mo2–O5	1.690(8)	Mo4–O11	1.705(6)
Mo2–O6	1.720(7)	Mo4–O12	1.723(6)
Mo2–N1	2.322(10)	Mo4–N3	2.280(7)
Mo2–N2	2.246(8)	Mo4–N4	2.239(7)

^a Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (i) $\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-z$; (ii) $-\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z$; (iv) $\frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-z$; (v) $-\frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-z$.

Tabela 3: Ângulos de ligação seleccionados ($^{\circ}$) para os ambientes de coordenação presentes em $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})_4]\cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**).^a

O1–Mo1–O2	81.3(2)	O1 ⁱ –Mo2–O4	84.1(2)
O1–Mo1–O2 ⁱⁱ	84.0(2)	O1 ⁱ –Mo2–N1	90.9(3)
O2 ⁱ –Mo1–O1	154.3(3)	O1 ⁱ –Mo2–N2	155.8(3)
O2 ⁱ –Mo1–O2	77.3(3)	O4–Mo2–N1	70.6(3)
O2 ⁱ –Mo1–O2 ⁱⁱ	76.3(3)	O4–Mo2–N2	75.9(3)
O2 ⁱⁱ –Mo1–O2	73.0(2)	O5–Mo2–O1 ⁱ	107.2(3)
O3–Mo1–O1	97.5(3)	O5–Mo2–O4	93.7(3)
O3–Mo1–O2	170.4(3)	O5–Mo2–O6	105.3(4)
O3–Mo1–O2 ⁱ	101.2(3)	O5–Mo2–N1	154.9(3)
O3–Mo1–O2 ⁱⁱ	97.5(3)	O5–Mo2–N2	87.7(3)
O3–Mo1–O4	105.1(3)	O6–Mo2–O1 ⁱ	102.2(3)
O4–Mo1–O1	94.4(3)	O6–Mo2–O4	156.9(4)
O4–Mo1–O2	84.5(3)	O6–Mo2–N1	87.0(4)
O4–Mo1–O2 ⁱ	97.5(3)	O6–Mo2–N2	91.6(3)
O4–Mo1–O2 ⁱⁱ	157.4(3)	N2–Mo2–N1	69.9(3)
O7–Mo3–O8	105.1(3)	O8 ^v –Mo4–N3	74.0(2)
O7–Mo3–O9	169.4(2)	O8 ^v –Mo4–N4	79.9(2)
O7–Mo3–O9 ^{iv}	100.8(2)	O10–Mo4–O8 ^v	84.8(2)
O7–Mo3–O9 ^v	97.1(2)	O10–Mo4–N3	89.9(3)
O7–Mo3–O10	97.4(3)	O10–Mo4–N4	157.7(3)
O8–Mo3–O9	85.5(2)	O11–Mo4–O8 ^v	159.1(3)
O8–Mo3–O9 ^{iv}	98.8(2)	O11–Mo4–O10	102.0(3)
O8–Mo3–O9 ^v	157.8(2)	O11–Mo4–O12	105.2(3)
O8–Mo3–O10	95.5(2)	O11–Mo4–N3	86.2(3)
O9 ^{iv} –Mo3–O9	76.8(2)	O11–Mo4–N4	87.4(3)
O9 ^v –Mo3–O9	72.4(2)	O12–Mo4–O8 ^v	90.9(3)
O9 ^{iv} –Mo3–O9 ^v	76.0(2)	O12–Mo4–O10	108.7(3)
O9 ^{iv} –Mo3–O10	153.0(2)	O12–Mo4–N3	155.2(3)
O10–Mo3–O9	81.7(2)	O12–Mo4–N4	87.8(3)
O10–Mo3–O9 ^v	82.1(2)	N4–Mo4–N3	70.4(3)

^a Transformações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes:

(i) $\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-z$; (ii) $-\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z$; (iv) $\frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-z$; (v) $-\frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-z$.

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) seleccionados para os dois ambientes de coordenação {MoN₂O₅} observados nos complexos cristalograficamente independentes do tipo MoO(O₂)₂(di-*t*-Bu-bipy) em **(5)**.^a

Mo1–O1	1.698(5)	Mo1–O3'	1.854(14)
Mo1–O1'	1.757(17)	Mo1–O3	1.876(4)
Mo1–O2	1.939(4)	Mo1–N1	2.235(4)
Mo1–O2'	1.89(5)	Mo1–N2	2.289(4)
O1–Mo1–O2	99.10(18)	O1–Mo1–N1	89.2(2)
O1'–Mo1–O2'	92.3(17)	O2–Mo1–N1	86.20(16)
O1–Mo1–O3	107.89(18)	O1'–Mo1–N1	159.4(6)
O1'–Mo1–O3'	103.8(6)	O2'–Mo1–N1	87.4(18)
O3–Mo1–O2	45.90(19)	O3–Mo1–N1	130.31(14)
O3'–Mo1–O2'	46.4(8)	O3'–Mo1–N1	90.9(5)
O3–Mo1–O2 ⁱ	133.4(2)	O1–Mo1–N2	159.6(2)
O2'–Mo1–O2	160.2(3)	O1'–Mo1–N2	89.0(6)
O2'–Mo1–O2' ⁱ	175(3)	O2–Mo1–N2	80.09(17)
O3'–Mo1–O2' ⁱ	134.7(12)	O2'–Mo1–N2	88.7(10)
O3'–Mo1–O3' ⁱ	88.4(10)	O3–Mo1–N2	86.34(14)
O3 ⁱ –Mo1–O3	89.1(3)	O3'–Mo1–N2	132.9(5)
O3 ⁱ –Mo1–O2'	136.7(17)	N1–Mo1–N2	70.39(14)

^a Transformação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (i) x, 1,5-y, z

Tabela 5: Dados de refinamento da estrutura cristalina para o composto $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{-Bu-bipy})$ (**5**).

Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_5$
Massa	444.33
Sistema cristalino	Orthorhombic
Grupo especial	$Pnma$
$a/\text{\AA}$	12.0720(5)
$b/\text{\AA}$	8.4233(3)
$c/\text{\AA}$	18.5275(7)
Volume/ \AA^3	1883.99(13)
Z	4
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.567
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.727
$F(000)$	912
Tamanho do cristal /mm	0.16×0.06×0.05
Tipo do cristal	Agulhas amarelas
Gama θ	3.55 até 29.13
Gama de indexação	$-16 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 25$
Plenitude de resultados até $\theta = 29.13^\circ$	98.9%
Número de reflexões colectadas	24626
Número de reflexões independentes	2676 ($R_{\text{int}} = 0.0351$)
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] ^{a,b}	$R1 = 0.0470, wR2 = 0.1009$
Índices R finais (de todos os dados) ^{a,b}	$R1 = 0.0612, wR2 = 0.1050$
Esquema de ponderação ^c	$m = 0.0200, n = 5.4626$
Pico mais elevado e mais baixo	0.984 e $-1.715 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$